

UNIVERSITE DE NANCY I

T H E S E

APPLICATION DE L'EFFET MOSSBAUER
A
L'ETUDE DE CERTAINS COMPOSES INTERMETALLIQUES

présentée devant l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Gérard LE CAER

Ingénieur Civil de la Métallurgie et des Mines

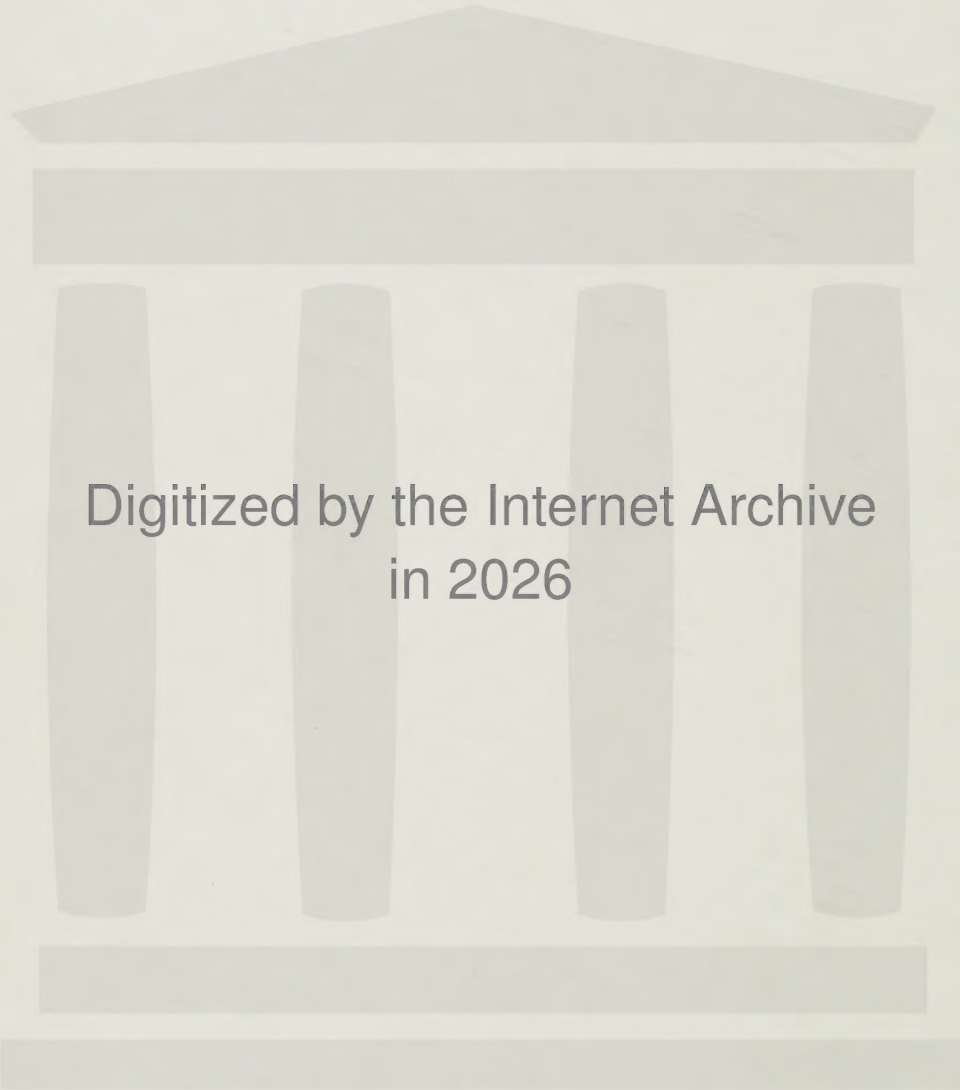
Soutenue le 30 Avril 1974, devant la Commission d'Examen

JURY :

M. le Professeur R. FAIVRE		Président
M. le Professeur C. JANOT		Examineur
M. le Professeur A. MICHEL	)	
M. R. FRUCHART	)..	Invités
M. A. GERARD	)	

1974

N° d'enregistrement du Centre de Documentation du C.N.R.S. A.O. 6341



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547402_0039

UNIVERSITE DE NANCY I

T H E S E

APPLICATION DE L'EFFET MOSSBAUER
A
L'ETUDE DE CERTAINS COMPOSES INTERMETALLIQUES

présentée devant l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Gérard LE CAER

Ingénieur Civil de la Métallurgie et des Mines

Soutenue le 30 Avril 1974, devant la Commission d'Examen

JURY :

M. le Professeur R. FAIVRE Président
M. le Professeur C. JANOT Examineur
M. le Professeur A. MICHEL)
 M. R. FRUCHART).. Invités
 M. A. GERARD)

1974

N° d'enregistrement du Centre de Documentation du C.N.R.S. A.O. 6341



A Monsieur le Professeur René FAIVRE
Hommage respectueux et reconnaissant.

AVANT - PROPOS

A la mémoire de mes GRANDS-PARENTS

A CHANTAL

AVANT - PROPOS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Métallurgie de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy sous la direction de Monsieur le Professeur René FAIVRE.

Nous sommes reconnaissant de l'intérêt constant que Monsieur le Professeur René FAIVRE a apporté à ce travail. Nous lui exprimons notre gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il nous a toujours prodigués et pour sa constante bienveillance à notre égard.

Monsieur le Professeur Christian JANOT est hautement compétent en spectrométrie Mössbauer. Nous lui devons, ainsi qu'au Professeur Paul FLINN, notre initiation à cette technique. Il a bien voulu nous faire l'honneur d'examiner notre travail et de faire partie de notre jury.

Monsieur le Professeur André MICHEL, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry-sur-Seine, a accepté, malgré ses lourdes responsabilités, d'examiner notre travail. Une part importante de ce mémoire revient aux recherches qu'il dirige depuis de nombreuses années pour obtenir une meilleure connaissance de la liaison chimique. Nous lui exprimons notre plus vive reconnaissance.

Monsieur Robert FRUCHART, Directeur de Recherche au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry, nous a toujours réservé le meilleur accueil. Les résultats que nous présentons sur les divers carbures n'auraient pu être obtenus sans les travaux fondamentaux qu'il

mène, avec son équipe, sur la liaison métal-métalloïde. Nous lui devons d'utiles conseils et enseignements.

Le Docteur André GERARD, de l'Institut de Physique de l'Université de Liège, a effectué des travaux importants en spectrométrie Mössbauer. Sa présence dans notre jury nous est d'autant plus agréable qu'elle souligne la bonne collaboration qui existe entre "Mössbaueristes" et qu'il a matérialisée par le Colloque qu'il a organisé à Liège en 1973.

Nous les remercions d'avoir accepté d'effectuer un long placement à Nancy et de nous faire l'honneur d'examiner notre travail.

Nous exprimons une reconnaissance toute particulière à notre ami Jean-Pierre SENATEUR du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry. Nous ne saurions dire quelle part importante il a pris dans ce travail par ses conseils, les nombreuses discussions fructueuses que nous avons eues ainsi que par les services qu'il nous a si souvent rendus. Nous lui devons d'avoir pu conserver un contact direct avec la spectrométrie Mössbauer pendant notre service militaire. C'est avec joie que nous poursuivons avec lui la collaboration entamée depuis quelques années.

C'est avec un vif plaisir que nous remercions nos amis Philippe MAITREPIERRE de l'IRSID et Raymond COURRIER de notre Laboratoire. Leurs études jointes à celles que nous avons réalisées par spectrométrie Mössbauer nous ont permis, nous l'espérons, de mieux comprendre les phénomènes se produisant dans les aciers maraging. Nous sommes heureux d'avoir, à cette occasion, converti Raymond COURRIER à la spectrométrie Mössbauer.

Nos amis André SIMON et Bernard SCHMITT ont attiré notre attention sur l'étude des carbures de fer. Nous devons à André SIMON notre initiation à l'étude du revenu des martensites Fe-C-Si ainsi que des résultats les plus fructueux. Nous sommes heureux de poursuivre, avec Bernard SCHMITT, des travaux sur les carbures de fer.

Nous remercions Antoine HERR et le Professeur Jean WUCHER du Laboratoire Pierre Weiss de l'Université de Strasbourg qui nous ont fourni les bérylliures de fer. Les publications qu'ils ont effectuées sur ce sujet nous ont été du plus grand secours.

L'équipe Mössbauer qui comprenait nos camarades Jacques FOCT, Jean-Marie GENIN, Christian LE CORRE, Georges PAPADIMITRIOU a été pour nous la source de nombreuses satisfactions. Nous avons conservé avec la plupart d'entre eux les relations amicales que nous avons nouées à cette époque. Parmi les nouveaux venus de l'équipe Mössbauer, nous remercions tout particulièrement Jean-Marie DUBOIS pour l'aide précieuse qu'il nous apporte.

L'Institut de Recherche de la Sidérurgie nous a attribué une bourse de recherche pour laquelle nous lui exprimons toute notre gratitude.

Nous remercions les personnes de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais qui nous ont réservé le meilleur accueil durant notre service militaire et tout particulièrement nos amis Alain GERBE, Gérard DELAVAL et Félix ZUTTERMAN.

Nous sommes heureux de dire le plaisir que nous avons trouvé à collaborer avec de nombreux camarades travaillant soit au Laboratoire, soit dans d'autres laboratoires universitaires.

Nous remercions enfin toutes les personnes travaillant au laboratoire avec lesquelles nous avons toujours entretenu les meilleures relations. Monsieur HENNINGER et les personnes de l'atelier ont toujours mis, à notre service, leur haute compétence professionnelle. Nous les en remercions.

Nous remercions Monsieur Joël HÜBSCH du Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de l'Université de Nancy I. L'aide qu'il nous a apportée pour l'utilisation de sa balance magnétique et pour l'exploitation des mesures nous a été fort précieuse.

Que Madame NOBLE et Monsieur COLLERET qui nous ont aidé dans la préparation matérielle de ce mémoire trouvent ici l'expression de notre gratitude.

Nous remercions aussi toutes les personnes que nous aurions pu, malgré nous, oublier.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1 - <u>Généralités sur l'effet Mössbauer</u>	5
I.1.1 La structure des niveaux en vue de la spectroscopie nucléaire	6
I.1.1.1 Interactions électrostatiques noyau-environnement	6
I.1.1.2 Interactions magnétiques	13
I.1.1.3 Interactions magnétiques et électrostatiques combinées	13
I.1.2 Méthode expérimentale d'observation de l'effet mössbauer	20
I.2 - <u>Mesures magnétiques</u>	24
I.2.1 Balance magnétique	24
I.2.2 Calcul du moment magnétique	25
<u>Bibliographie du Chapitre I</u>	26

CHAPITRE II METHODES DE DEPOUILLEMENT DES SPECTRES MOSSBAUER

II.1 <u>Corrections des mesures expérimentales</u>	27
II.2 <u>Forme théorique de la raie observée</u>	28
II.3 <u>Choix du critère d'optimisation</u>	29
II.4 <u>Principes de calcul</u>	30
II.4.1 Détermination des valeurs initiales des paramètres	30
II.4.2 Développement de Taylor autour des valeurs estimées	31
II.4.3 Inconvénients de la méthode utilisée	32
II.4.4 Surfaces de niveau de Q au voisinage de l'optimum	34
II.4.5 Options et tests des programmes	36

II.5	<u>Calculs des paramètres mössbauer</u>	38
II.5.1	Cas n° 1	40
II.5.2	Cas n° 2	41
II.5.2.1	Détermination des ensembles de valeurs propres de l'état excité	42
II.5.2.1.1	Informations déduites des positions des raies	42
II.5.2.1.2	Détermination des paramètres en fonction de l'un d'entre eux	45
II.5.2.1.2.1	En fonction de η ..	46
II.5.2.1.2.2	En fonction de $x = \frac{EQ}{3}$..	47
II.5.2.1.3	Calcul des intensités ...	48
II.5.2.1.4	Applications à des spectres théoriques	49
	<u>Bibliographie du chapitre II</u>	54

CHAPITRE III CONTRIBUTION DE L'EFFET MOSSBAUER A L'ETUDE DE LA FORMATION ET DE L'EVOLUTION DE COMPOSES INTERMETALLIQUES

III.1	<u>Etude des transformations structurales d'aciers de type maraging</u>	56
III.1.1	Etude des alliages binaires Fe-Ni et Fe-Mo ...	57
III.1.1.1	Alliages binaires $Fe_{1-x}Ni_x$: $0 \leq x \leq 0,25$	57
III.1.1.2	Alliages binaires $Fe_{1-x}Mo_x$	66
III.1.2	Etude des alliages ternaires Fe-Ni-Mo et quaternaires Fe-Ni-Co-Mo	69
III.1.2.1	Alliages bruts de trempe	69
III.1.2.2	Premiers stades de revenu	77
III.1.2.3	Précipitation	85
III.1.2.4	Précipitation homogène cohérente ..	94
III.1.3	Conclusions	94

III.2	Etude des carbures de revenu de la martensite Fe-C-Si ..	95
III.2.1	Etude par spectrométrie Mössbauer de la cémentite et du carbure de Hägg de synthèse	97
III.2.1.1	La cémentite	97
III.2.1.2	Le carbure de Hägg de synthèse Fe_5C_2	103
III.2.1.3	Discussion	106
	III.2.1.3.1 Les calculs de bande du fer métallique	107
	III.2.1.3.2 Déplacement isomérique .	110
	III.2.1.3.3 Champs hyperfins	113
	III.2.1.3.4 Effets quadrupolaires ..	119
III.2.2	Etude des carbures de revenu de la martensite Fe-C-Si	124
III.2.2.1	Etude par spectrométrie mössbauer ..	125
	III.2.2.1.1 Spectre du carbure ϵ obtenu par revenu à 250°C	125
	III.2.2.1.2 Spectres de carbures extraits après revenu à partir de 300°C	132
III.2.2.2	Discussion des résultats	135
	III.2.2.2.1 Les fautes de séquence (001)	137
	III.2.2.2.2 Comparaison des fautes de séquence (2) et (3) .	139
III.2.3	Conclusions	139
	Bibliographie du chapitre III	141

CHAPITRE IV CONTRIBUTION DE L'EFFET MOSSBAUER A L'INTERPRETATION DES PROPRIETES MAGNETIQUES DE BERYLLIURES DE FER ET DE CARBURES A STRUCTURE PEROVSKITE

IV.1	Etude des composés intermétalliques Cl_4 de Strukturbericht $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{Be}_2$ où T est le béryllium ou un élément de la première série de transition. Corrélations entre champs hyperfins et moments magnétiques	146
IV.1.1	Echantillons étudiés	146
IV.1.2	Structure des composés intermétalliques $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{Be}_2$	146
IV.1.3	Résultats expérimentaux	150

IV.1.3.1	Composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Be}_x)\text{Be}_2$	150
IV.1.3.1.1	Effet mössbauer	150
IV.1.3.1.2	Mesures de moments magné- tiques.....	158
IV.1.3.2	Composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{Be}_2$ où T = Ti, V, Cr	159
IV.1.3.2.1	Effet mössbauer	159
IV.1.3.2.2	Mesures de moments ma- gnétiques	164
IV.1.3.3	Composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Be}_2$	165
IV.1.3.3.1	Effet mössbauer	166
IV.1.3.3.2	Mesures de moments ma- gnétiques	166
IV.1.3.2	Composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Be}_2$ et $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Be}_2$	172
IV.1.3.4.1	Effet mössbauer	172
IV.1.3.4.2	Mesures de moments ma- gnétiques	173
IV.1.4	Discussion	175
IV.1.4.1	Composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Be}_x)\text{Be}_2$	176
IV.1.4.1.1	Méthode de résolution du modèle Bethe-Peierls- Weiss appliquée à $(\text{Fe}_{1-x}\text{Be}_x)\text{Be}_2$	177
IV.1.4.2	Composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{Be}_2$ où T = Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni	184
IV.1.4.2.1	Premier modèle	185
IV.1.4.2.2	Deuxième modèle	188
IV.1.4.3	Conclusions	192
IV.2	<u>Application des méthodes de calcul du chapitre II à l'étude de GaMn_3C et ZnMn_3C dopés au fer 57</u>	192
IV.2.1	Propriétés physiques de GaMn_3C	192
IV.2.2	Propriétés physiques de ZnMn_3C	194
IV.2.3	Spectrométrie Mössbauer	195
IV.2.3.1	Etat paramagnétique	195
IV.2.3.2	Etats magnétiques ordonnés	198
IV.2.3.2.1	ZnMn_3C	198
IV.2.3.2.2	GaMn_3C	201

IV.2.3.2.2.1	Etat antiferromagnétique (au-dessous de 154°K)	201
IV.2.3.2.2.2	Etat ferromagnétique (entre 154 et 265°K)..	203
IV.2.3.3	Discussion	204
IV.2.3.3.1	ZnMn ₃ C	206
IV.2.3.3.2	GaMn ₃ C	207
IV.2.3.3.2.1	Etat ferromagnétique (164°K)	207
IV.2.3.3.2.2	Etat antiferromagnétique (87°K)	208
IV.2.4	Conclusions	209
<u>Bibliographie du chapitre IV</u>		212
<u>CONCLUSIONS</u>		215

*"Le chemin trop bien défini mène à l'indifférence et
l'indifférence à la mort. Etre né au pays des collines,
des chemins creux, dispose à l'illogisme, au retrait,
au mystère. C'est notre chance."*

Glenmor (Sables et Dunes)

INTRODUCTION

Comme l'indique Westbrook, dans sa préface du livre "Intermetallic Compounds" (Wiley 1966), la définition du terme "composé intermétallique" est hautement arbitraire. Pour certains, cette définition recouvre un groupe restreint de substances alors que pour d'autres elle inclut non seulement les composés intermétalliques au sens strict mais un nombre plus grand de composés métalliques qui comprennent en particulier certains composés semi-métalliques.

Comme Westbrook, nous engloberons dans la définition des composés intermétalliques non seulement les composés métal-métal mais aussi, quand il le paraît utile, des composés métal-métalloïde tels que les carbures, les siliciures, les germaniures, les phosphures. Cette définition comprend alors des composés pour lesquels les méthodes expérimentales et théoriques d'approche de leurs propriétés sont semblables.

Pour Westbrook, "l'ère structurale" consacrée à l'étude des propriétés structurales et à une systématique empirique de celles-ci est pratiquement terminée. La période actuelle se caractérise par l'application de méthodes expérimentales et théoriques de plus en plus sophistiquées afin d'obtenir des renseignements de plus en plus fins sur les propriétés fondamentales de ces composés. La spectrométrie Mössbauer, qui a quinze années d'existence, constitue l'une de ces méthodes. Elle permet de suivre, à une échelle très fine, la formation, l'évolution de ces composés intermétalliques et d'en étudier certaines propriétés physiques.

L'objectif de cette étude est de montrer comment l'effet Mössbauer complète d'autres méthodes d'investigation et permet alors de proposer des modèles compatibles avec l'ensemble des observations.

Nous rappelons, dans le Chapitre I de notre mémoire, les principes de la spectrométrie Mössbauer.

Au Chapitre II, nous présentons les programmes de calcul que nous avons mis au point pour le dépouillement des spectres Mössbauer et pour le calcul des paramètres lorsque l'énergie quadrupolaire n'est pas faible devant l'énergie magnétique hyperfine.

Au Chapitre III, nous montrons comment l'effet Mössbauer permet de suivre la formation de composés intermétalliques du type $(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{Mo}$ par vieillissement des aciers maraging Fe-Ni-Mo et Fe-Ni-Co-Mo. Après avoir complété les données manquantes pour les alliages cubiques centrés Fe-Ni, nous présentons les résultats de divers auteurs sur le système Fe-Mo. Nous exposons ensuite les résultats que nous avons obtenus sur les alliages ternaires Fe-Ni-Mo et quaternaires Fe-Ni-Co-Mo. Les différentes étapes du vieillissement de ces alliages sont détaillées : mise en amas des atomes de molybdène, préprécipitation, précipitation et détermination des cinétiques, enfin la précipitation homogène cohérente qui est obtenue dans certaines conditions. Nous considérons enfin l'influence des divers éléments d'alliages. Pour suivre l'évolution, par spectrométrie Mössbauer, de composés intermétalliques, nous avons choisi d'étudier le revenu de martensites Fe-C-Si. La décomposition du carbure epsilon, dont l'étape de préprécipitation a déjà été déterminée par effet Mössbauer, en cémentite, constitue un sujet très controversé. Pour certains auteurs, du carbure de Hägg se forme de façon intermédiaire alors que pour d'autres le carbure epsilon se transforme directement en cémentite.

Nous présentons d'abord les spectres de carbures bien identifiés : la cémentite, le carbure de Hägg et nous discutons leurs paramètres hyperfins. Nous donnons ensuite, pour la première fois, les spectres de carbure epsilon bien identifiés et nous mettons en évidence le superparamagnétisme de celui-ci qui est lié à la faible taille de ses particules.

Enfin les résultats de la spectrométrie Mössbauer sont joints aux observations faites par ailleurs au Laboratoire. Ceci nous permet de proposer un modèle de décomposition du carbure epsilon. Ce modèle diffère de ceux avancés jusqu'alors et englobe l'ensemble des résultats expérimentaux.

Après avoir montré comment l'effet Mössbauer permet de suivre la formation et l'évolution de composés intermétalliques, nous présentons au chapitre IV l'étude par cette technique de propriétés magnétiques de ceux-ci.

Les mesures d'aimantation apportent des renseignements globaux sur les propriétés magnétiques alors que la spectrométrie Mössbauer permet d'accéder à une information locale. Ceci est bien mis en évidence par l'étude des bérylliures de fer $(\text{Fe}_{1-x}\text{Be}_x)\text{Be}_2$ et $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{Be}_2$ où T est un élément de la première série de transition. Les mesures de champs magnétiques internes sont corrélées aux mesures de moment magnétique que nous avons effectuées. Nous discutons enfin les résultats obtenus en termes de structure électronique.

Les méthodes de calcul mises au point au chapitre II trouvent leurs applications dans l'étude menée sur les carbures à structure perovskite, en collaboration avec R. FRUCHART et J.P. SENATEUR. La spectrométrie Mössbauer est appliquée aux carbures ZnMn_3C et GaMn_3C . Les mesures confirment les résultats de la diffraction neutronique et de la résonance magnétique nucléaire. Les paramètres hyperfins nous conduisent à la détermination des champs dipolaires électroniques. Nous en déduisons alors des informations sur la répartition des électrons et nous émettons une hypothèse sur le signe de la partie isotrope du champ interne dans GaMn_3C .

Enfin, nous discutons qualitativement la structure électronique de ces composés et nous comparons les carbures et les nitrures à structure perovskite.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1 - GENERALITES SUR L'EFFET MOSSBAUER

L'effet Mössbauer (1) est un phénomène d'absorption résonnante des rayons gamma, sans recul des noyaux. Il permet d'étudier les niveaux d'énergie nucléaire par l'intermédiaire des transitions induites entre eux par des rayonnements électromagnétiques. Le système que l'on désire étudier est irradié par des photons gamma dont l'énergie varie faiblement autour de la valeur E_0 de l'énergie de la transition. L'effet Doppler est utilisé pour assurer cette variation. L'émetteur de photons gamma d'énergie E_0 est déplacé à la vitesse v ; ceci a pour effet de faire varier l'énergie d'une quantité $\Delta E = E_0 \frac{v}{c}$. Le passage par la résonance se traduit par une modification détectable du taux de transition des noyaux du système irradié. La mesure des diverses positions énergétiques du système se réduit alors à la mesure d'un ensemble de valeurs de v avec lesquelles on a modulé l'énergie émise.

L'étude des niveaux d'énergie nucléaire nécessite donc :

- 1 - de caractériser complètement chaque niveau nucléaire, compte-tenu de toutes les interactions existantes
- 2 - de provoquer et de détecter la résonance
- 3 - de pouvoir remonter de la structure nucléaire observée aux interactions lui ayant donné naissance.

I.1.1 - La structure des niveaux en vue de la spectroscopie nucléaire

Chaque niveau est caractérisé par son moment angulaire total I , appelé spin nucléaire et sa parité.

Ainsi, le noyau de l'atome de fer⁵⁷ a :

- un niveau fondamental de spin $I = \frac{1}{2}$ qui est constitué de deux sous-niveaux caractérisés par le nombre quantique magnétique nucléaire $I_Z = \pm \frac{1}{2}$
- un premier niveau excité de spin $I = \frac{3}{2}$ dégénéré d'ordre 4 ($I_Z = \pm \frac{3}{2}$, $I_Z = \pm \frac{1}{2}$)

La parité de ces deux niveaux est négative et l'énergie correspondant à la transition entre eux vaut 14,4 KeV. Ces niveaux d'énergie sont perturbés par les interactions noyau-environnement. Le noyau, dans un état énergétique donné, est une région de dimension finie porteuse de charges et de moment magnétique. Les termes d'interaction comportent des facteurs spécifiques du noyau et des facteurs spécifiques de l'environnement. Pour le noyau de fer⁵⁷, les énergies d'interaction sont de l'ordre de 10^{-8} eV.

I.1.1.1 - Interactions électrostatiques noyau-environnement

L'interaction électrostatique s'écrit :

$$W_E = \int_{\text{noyau}} \rho_N(\vec{r}) V(\vec{r}) dv \quad (I-1)$$

- $\rho_N(\vec{r})$ est la densité de charge nucléaire au point $\vec{r}$; l'origine est prise au centre du noyau
- $V(\vec{r})$ est le potentiel créé au point $\vec{r}$ par toutes les autres charges environnant le noyau.

Il existe deux méthodes permettant d'obtenir les différentes contributions à W_E . La première exprime $V(\vec{r})$ en termes de densité de charge électronique puis développe W_E en harmoniques sphériques. La deuxième développe $V(\vec{r})$ en série de Taylor autour de l'origine, puis donne l'expression quantitative des contributions mises en évidence. Cette méthode repose évidemment sur le fait que le noyau est très petit. Nous utilisons la deuxième méthode (1):

$$V(\vec{r}) = V(o) + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial X_i} \right)_o X_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X_i \partial X_j} \right)_o X_i X_j + \dots \quad (I-2)$$

d'où

$$W_E = V(o) \int_N \rho_N(\vec{r}) dV + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial X_i} \right)_o \int_N \rho_N(\vec{r}) X_i dV + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X_i \partial X_j} \right)_o \int_N \rho_N(\vec{r}) X_i X_j dV \quad (I-3)$$

$\uparrow$
1

 $\uparrow$
2

 $\uparrow$
3

Le terme ① vaut $ZeV(o)$. Il représente l'énergie électrostatique d'une charge ponctuelle Ze dans le potentiel $V(o)$. Il est indépendant de l'état nucléaire et n'a donc pour effet que de déplacer de la même quantité tous les niveaux : il est donc inobservable au cours des transitions.

Le terme ②, produit d'une fonction paire $\rho_N(\vec{r})$ par une fonction impaire, est nul, compte-tenu de la symétrie de révolution du noyau. La parité bien définie de chaque niveau entraîne que tous les termes impairs du développement sont nuls.

Le terme ③ peut être séparé en deux parties :

- a) un effet provenant de la taille du noyau
- b) un effet provenant de la forme du noyau

Les termes pairs qui suivent ③ dans le développement (I-3) sont trop faibles pour être observés.

Posons :

$$\rho_{ij} = \int_N \rho_N(\vec{r}) X_i X_j dV$$

③ devient

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 V_{ij} \rho_{ij} \quad (I-4)$$

Les
$$V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 = - \frac{\partial E_j}{\partial x_i}$$

sont les composantes du tenseur de gradient de champ électrique au noyau. Les ρ_{ij} caractérisent la distribution de charge du noyau. La trace du tenseur gradient de champ électrique V s'obtient à partir de l'équation de Poisson.

$$\text{tr } \bar{V} = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right)_0 = \nabla^2 V(0) = - 4\pi \rho_{\text{électronique}}(0) \quad (\text{I-5})$$

Les effets de taille sont liés aux traces des tenseurs $\bar{\rho}$ et $\bar{V}$ car ces traces sont invariantes dans tout changement d'axes.

On réécrit alors (I-4)

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(V_{ij} - \delta_{ij} \frac{\text{tr } \bar{V}}{3} + \delta_{ij} \frac{\text{tr } \bar{\rho}}{3} \right) (\rho_{ij} - \delta_{ij} \frac{\text{tr } \bar{\rho}}{3} + \delta_{ij} \frac{\text{tr } \bar{V}}{3})$$

Il donne alors deux contributions :

- contribution isomérique

$$W_E^{\text{IS}} = \frac{1}{6} \text{tr } \bar{V} \text{tr } \bar{\rho} \quad (\text{I-6})$$

- contribution quadrupolaire

$$W_E^{\text{Q}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left\{ V_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \nabla^2 V(0) \right\} eQ_{ij} \quad (\text{I-7})$$

La relation (I-6) s'écrit :

$$W_E^{\text{IS}} = - \frac{2\pi}{3} Z e \rho_{\text{électronique}}^{(0)} \langle R_N^2 \rangle$$

car

$$\text{tr } \bar{\rho} = \int_N \rho_N(\vec{r}) (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) dv = Z e \langle R_N^2 \rangle$$

$$\rho_{\text{électronique}}^{(0)} = - e |\psi(0)|^2 \quad (\text{densité électronique au noyau})$$

Soit

$$W_E^{\text{IS}} = \frac{2\pi}{3} Z e^2 |\psi(0)|^2 \langle R_N^2 \rangle$$

On exprime habituellement W_E^{IS} en terme du rayon nucléaire effectif R , qui est le rayon d'une sphère uniformément chargée de charge Ze , soit

$$\langle R_N^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \int_N \rho_N(\vec{r}) r^2 dv = \frac{3}{5} R^2$$

d'où

$$W_E^{IS} = \frac{2\pi}{5} Ze^2 R^2 |\psi(o)|^2$$

d'où le déplacement isomérique entre l'état fondamental et le premier état excité

$$IS = \delta E_e - \delta E_f = \frac{2\pi}{5} Ze^2 R^2 \left(\frac{\delta R}{R}\right) |\psi(o)|^2 \quad (I-8)$$

Le rayon quadratique moyen $\langle R_N^2 \rangle$ dépend du niveau d'énergie dans lequel se trouve le noyau. Ceci conduit à une énergie de transition E (*figure I-1*).

Le déplacement isomérique dépend de l'état chimique de l'atome résonnant par l'intermédiaire de $|\psi(o)|^2$. Il se trouve modifié directement par l'intermédiaire des électrons s ou indirectement par l'effet d'écran des électrons p ou d sur les électrons s .

Dans la relation (I-7), nous avons posé :

$$eQ_{ij} = \left\{ \rho_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \text{tr } \bar{\rho} \right\}$$

Les Q_{ij} sont les composantes du tenseur moment quadrupolaire nucléaire de trace nulle. Dans le cas du noyau sphérique $Q_{ij} = 0$, il n'y a pas de contribution quadrupolaire. Le noyau est de révolution autour d'un axe Ox_3 . Dans un système d'axes contenant Ox_3 , le tenseur $\bar{Q}$ est diagonal donc :

$$Q_{11} = Q_{22} = -\frac{Q_{33}}{2} \quad (I-9)$$

- $Q_{33} > 0$ si le noyau est allongé selon Ox_3

- $Q_{33} < 0$ si le noyau est aplati.

Q_{33} suffit à caractériser l'écart à la sphéricité du noyau autour de l'axe

de quantification.

Un gradient de champ électrique axial est défini lorsqu'il existe un système d'axes (OXYZ) pour lequel le tenseur de composantes $\{V_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \text{tr } \bar{V}\}$ est diagonal et pour lequel l'axe OZ est un axe de symétrie d'ordre au moins égal à trois. Dans ce système d'axes :

$$\begin{aligned} V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} &= 0 \\ V_{XX} = V_{YY} &= -\frac{V_{ZZ}}{2} \end{aligned} \quad (I-10)$$

On pose $V_{ZZ} = \left(\frac{\partial^2 V(0)}{\partial Z^2} \right) = eq$ où $V(0)$ est le potentiel créé au noyau par toutes les charges qui l'entourent d'où

$$W_E^Q = \frac{3}{8} e^2 q Q_{33} \left(\frac{3Z^2 - r^2}{r^2} \right)$$

W_E^Q est différent pour l'état fondamental et pour l'état excité car la forme du noyau dépend de l'état dans lequel il se trouve. Le passage de la dérivation classique à la mécanique quantique se fait par l'intermédiaire du théorème de Wigner-Eckart.

Le moment quadrupolaire nucléaire, dans l'état de spin I, est :

$$Q = \int \psi_{II} (3Z^2 - r^2) \psi_{II} dv$$

ψ_{II} est la fonction d'onde du noyau dans l'état de spin I et de nombre quantique magnétique $I_Z = I$. Q s'exprime en barns (1 barn = 10^{-24} cm^2). Pour $I = \frac{1}{2}$, $Q = 0$, le noyau est sphérique. On montre que

$$Q_{33} = \frac{2}{3} Q \frac{(I + 1)}{2I - 1}$$

Finalement, pour un gradient de champ électrique axial :

$$W_E^Q = \frac{e^2 q Q}{4} \left\{ \frac{3 I_Z^2 - I(I + 1)}{I(2I - 1)} \right\} \quad (I-11)$$

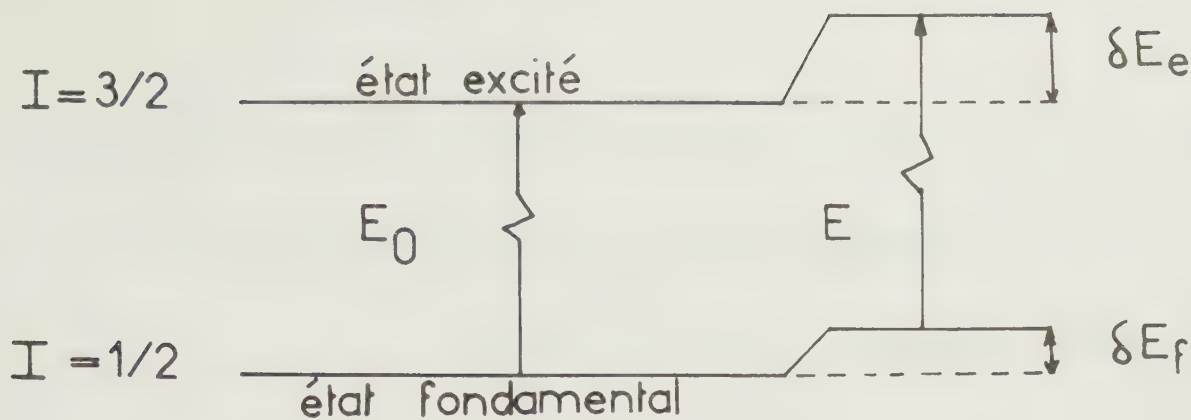


FIGURE I-1

Etat fondamental et premier état excité du noyau de l'atome de ^{57}Fe .

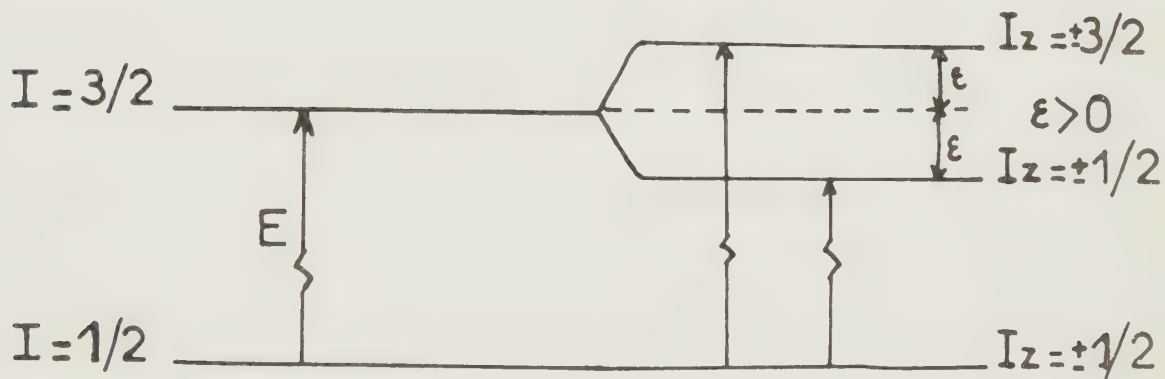


FIGURE I-2

Levée de dégénérescence due au gradient de champ électrique.

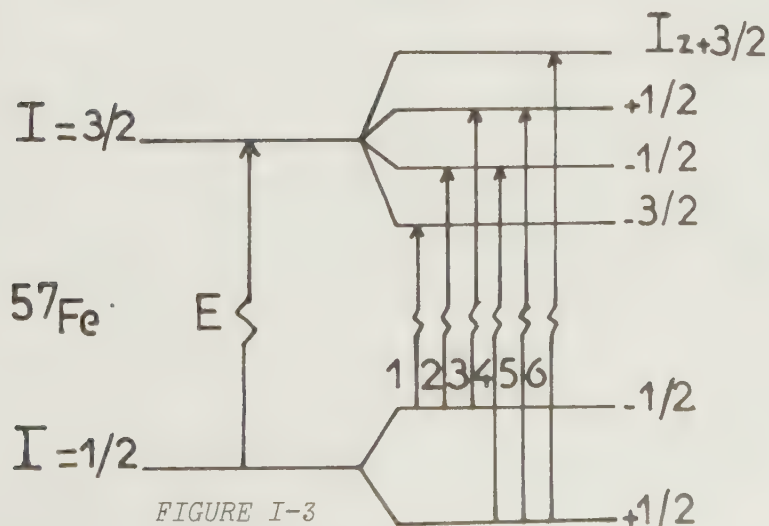


FIGURE I-3

Levée de dégénérescence par le champ magnétique interne.

Pour un gradient de champ électrique quelconque, on choisit les axes OX, OY, OZ tels que

$$|V_{XX}| \leq |V_{YY}| \leq |V_{ZZ}| \quad (I-12)$$

et on définit un paramètre d'asymétrie η tel que

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad (I-13)$$

Compte-tenu de (I-12) et de la première relation de (I-10)

$$0 \leq \eta \leq 1$$

L'Hamiltonien quadrupolaire s'écrit alors :

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4 I(2I-1)} \left\{ 3 \hat{I}_Z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right\} \quad (I-14)$$

$$\hat{I}_{\pm} = I_X \pm i I_Y$$

Les valeurs propres de l'opérateur H_Q sont, pour $I = \frac{3}{2}$

$$E = \pm \frac{e^2 q Q}{4} \sqrt{1 + \eta^2/3}$$

On observe, comme dans le cas du gradient de champ électrique axial ($\eta = 0$) une levée partielle de dégénérescence (*figure I-2*)

Le noyau est sphérique dans l'état $I = 1/2$ mais a une forme de révolution non sphérique dans les états de spin plus élevé. Dans ce dernier cas, le noyau, placé dans un champ électrique inhomogène, sera soumis à une interaction quadrupolaire qui entraîne une levée partielle de dégénérescence. L'effet quadrupolaire n'existe que si la symétrie autour du noyau résonnant est inférieure à la symétrie cubique. Les contributions au gradient de champ électrique au noyau proviennent à la fois des charges du réseau, des distorsions induites par ces charges sur les couches de l'atome résonnant et des électrons situés en dehors des couches à symétrie sphérique.

L'effet quadrupolaire est également caractéristique de la nature chimique de l'atome résonnant.

I.1.12 - Considérons maintenant les interactions magnétiques

Le noyau, dans un état de spin I , possède un moment magnétique (théorème de Wigner-Eckart)

$$\vec{\mu} = g_I \beta \vec{I} \quad (I-16)$$

g_I est le rapport gyromagnétique dans l'état I

β est le magnéton nucléaire

L'énergie d'interaction magnétique qui résulte de l'action d'un champ magnétique $\vec{H}$ sur le moment $\vec{\mu}$ s'écrit :

$$W_m = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} = - g_I \beta H I_z \quad (I-17)$$

Elle entraîne une levée complète de dégénérescence (*figure I-3*).

Compte-tenu des règles de sélection, seules les six transitions indiquées sur la figure I-3, pour lesquelles $\Delta I_z = 0, \pm 1$, sont permises. Nous reviendrons de façon plus détaillée sur cette interaction magnétique dans la suite de ce mémoire.

I.1.1.3 - Les interactions électrostatiques et magnétiques peuvent exister simultanément

Le terme d'interaction magnétique (relation I-17) est écrit dans un système d'axes utilisant l'axe du champ magnétique comme direction de quantification alors que le terme quadrupolaire est écrit dans le système des axes principaux du tenseur gradient de champ électrique. Ces systèmes d'axes ne coïncident pas en général. De ce fait, les sous-niveaux d'énergie de l'état excité ne peuvent plus être décrits à l'aide de I_z . Ils sont constitués d'un mélange d'états correspondant à toutes les valeurs possibles de I_z . Le nombre de transitions observées peut alors être égal à huit car il n'est plus limité par les règles de sélection.

Les Hamiltoniens sont exprimés soit dans le système 1 d'axes principaux du tenseur gradient de champ électrique soit dans un système d'axes 2 lié au champ magnétique. Les Hamiltoniens des états nucléaires excités et fondamentaux seront notés H_e^1 , H_f^1 dans le système 1 et H_e^2 , H_f^2 dans le système 2. Ces Hamiltoniens utilisent les angles (α, β, γ) ou (θ, ϕ) représentés sur la figure I-4 ; H est le champ magnétique et Oxyz le système d'axes 1. Nous poserons en outre :

$$A_e = g_e \beta H$$

$$A_f = g_f \beta H$$

$$D = \frac{e^2 q Q}{4} = \frac{E_Q}{2}$$

Les tableaux (I-1) et (I-2) présentent les éléments matriciels de H_e^1 et de H_f^1 et les tableaux (I-3) et (I-4) ceux de H_e^2 et de H_f^2 .

Le système 2 conduit à des Hamiltoniens dont les matrices comportent plus de zéros et qui seront donc plus faciles à diagonaliser (H_f^2 est diagonal). Il conduit également à des calculs d'intensités des raies plus simples pour un échantillon constitué de particules disposées au hasard. Le système 1 donne des expressions simples de $\cos^2 \alpha$ et $\cos^2 \theta$ en fonction des autres paramètres.

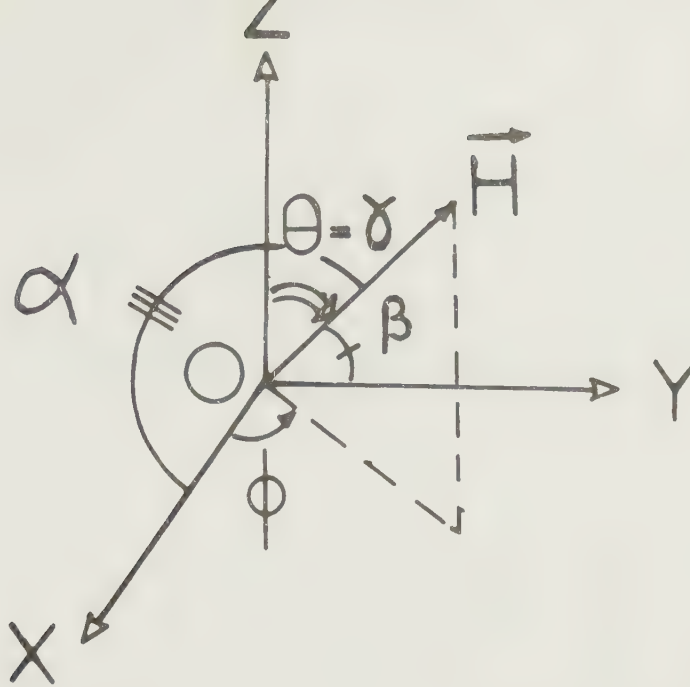


FIGURE I-4

Repérage de la direction du champ magnétique interne dans le système des axes principaux du tenseur gradient de champ électrique.

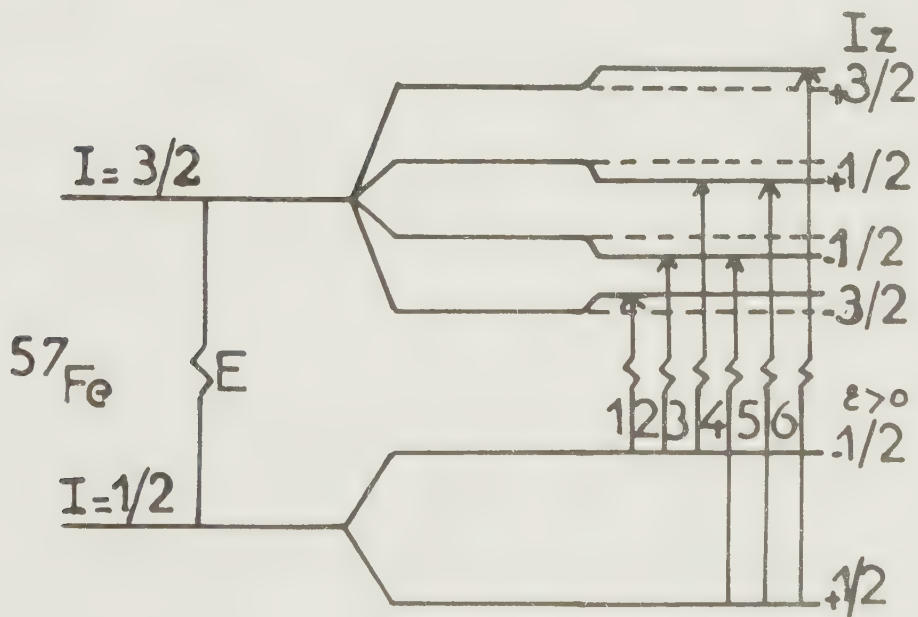


FIGURE I-5

Levées de dégénérescence magnétique et quadrupolaire combinées. Cas d'un gradient de champ électrique faible.

TABLEAU I-1

Eléments matriciels de H_e^I

$\langle I_Z^i H_e^I I_Z^j \rangle$	3/2	1/2	- 1/2	- 3/2
3/2	$-\frac{3}{2} A_e \cos \theta + D$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} A_e (\cos \alpha - i \cos \beta)$	$\frac{\sqrt{3}}{3} \eta D$	0
1/2	$-\frac{\sqrt{3}}{2} A_e (\cos \alpha + i \cos \beta)$	$A_e \cos \theta - D$	$- A_e (\cos \alpha - i \cos \beta)$	$\frac{\sqrt{3}}{3} \eta D$
- 1/2	$\frac{\sqrt{3}}{3} \eta D$	$- A_e (\cos \alpha + i \cos \beta)$	$A_e \cos \theta - D$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} A_e (\cos \alpha - i \cos \beta)$
- 3/2	0	$\frac{\sqrt{3}}{3} \eta D$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} A_e (\cos \alpha + i \cos \beta)$	$A_e \cos \theta + D$

TABLEAU I-2

Eléments matriciels de H_f^I

$\langle I_Z^i H_f^I I_Z^j \rangle$	+ 1/2	- 1/2
+ 1/2	$A_f \frac{\cos \theta}{2}$	$A_f \frac{(\cos \alpha - i \cos \beta)}{2}$
- 1/2	$A_f \frac{(\cos \alpha + i \cos \beta)}{2}$	$A_f \frac{\cos \theta}{2}$

TABLEAU I-3

Eléments matriciels de H_e^2

$\langle I_Z^i H_e^2 I_Z^j \rangle$	$+ 3/2$	$1/2$	$- 1/2$	$- 3/2$
$3/2$	$-\frac{3}{2} A_e + \frac{3}{4} D(3 \cos^2 \theta + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) - \frac{5}{4} D + \frac{D}{4} \times (3 - \eta \cos 2\phi) \sin^2 \theta$	$-\frac{\sqrt{3}}{3} D (-3 \sin \theta \cos \theta + \eta \sin \theta (\cos \theta \cos 2\phi + i \sin 2\phi))$	$H_{-1/2, 3/2}^*$	0
$1/2$	$-\frac{\sqrt{3}}{3} D(-3 \sin \theta \cos \theta + \eta \sin \theta \times (\cos \theta \cos 2\phi - i \sin 2\phi))$	$A_e + \frac{7}{12} D(3 - \eta \cos 2\phi) \sin^2 \theta - \frac{5}{4} D + \frac{D}{12} (3 \cos^2 \theta + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi)$	0	$H_{-1/2, 3/2}^*$
$- 1/2$	$\frac{\sqrt{3}D}{6} (+3 \sin^2 \theta + \eta \cos 2\phi \times (1 + \cos^2 \theta) - 2 i \eta \cos \theta \sin 2\phi)$	0	$H_{1/2, 1/2} - A_e$	$- H_{1/2, 3/2}^*$
$- 3/2$	0	$\frac{\sqrt{3}D}{6} (3 \sin^2 \theta + \eta \cos 2\phi \times (1 + \cos^2 \theta) - 2 i \eta \cos \theta \sin 2\phi)$	$- H_{1/2, 3/2}$	$H_{3/2, 3/2} - 3 A_e$

TABLEAU I-4

Eléments matriciels de H_f^2

$\langle I_Z^i H_f^2 I_Z^j \rangle$	$1/2$	$-1/2$
$1/2$	$A_f - \frac{A_f}{2}$	0
$-1/2$	0	$\frac{A_f}{2}$

La figure I-5 représente les états d'énergie du noyau de fer⁵⁷ dans le cas où l'énergie quadrupolaire peut être considérée comme une perturbation devant l'énergie magnétique hyperfine. Si θ est l'angle entre la direction du champ magnétique et celle de l'axe de symétrie du gradient de champ axial, il vient :

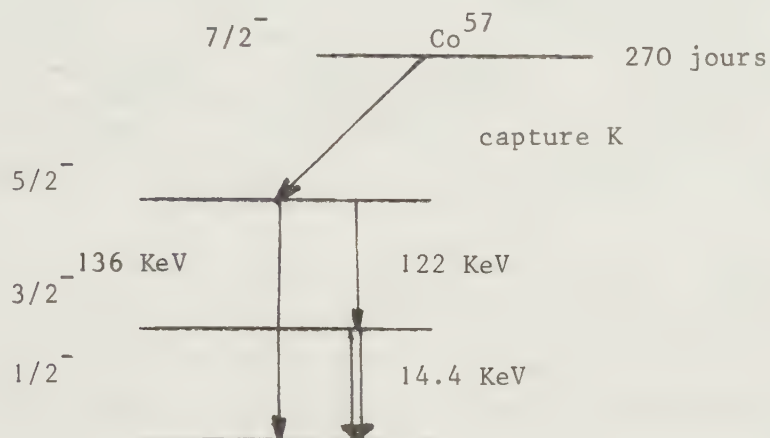
$$\epsilon = \frac{e^2 q Q}{4} \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2} \quad (I-18)$$

I.1.2 - Méthode expérimentale d'observation de l'effet Mössbauer

Il existe une fraction f des atomes, dont les noyaux absorbent ou émettent les photons gamma qui ne changent pas d'état de vibration. Cette fraction f dépend des propriétés vibratoires du réseau dans lequel se trouve l'atome résonnant. Ce processus d'absorption résonnante, rendu possible par l'absence d'énergie de recul, s'appelle l'effet Mössbauer. Les expériences que nous décrirons concernent le noyau de l'atome de fer⁵⁷. Elles mettent en oeuvre des échantillons transparents aux rayons gamma qui font office d'absorbeurs. Les photons incidents sont émis par une source monochromatique de Co⁵⁷ dispersée dans une matrice de palladium. Le Co⁵⁷ radioactif se désintègre en donnant du fer⁵⁷ qui en se désexcitant émet un photon gamma d'énergie :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_i = E_o + IS_i \\ IS_i = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \left(\frac{\delta R}{R} \right) |\psi_{s_o}(o)|^2 \end{array} \right. \quad (I-19)$$

IS_i est le déplacement isomérique de la source et $|\psi_{s_o}(o)|^2$ la densité des électrons s dans les noyaux de fer⁵⁷ de la source. L'énergie E_i ne coïncide pas, en général, avec l'énergie nécessaire pour provoquer l'absorption. Pour rattraper les faibles écarts entre ces énergies, la source est déplacée à la vitesse v par rapport à l'absorbeur (figure I-6).

Fiche signalétique du noyau de l'atome de fer⁵⁷- Schéma de désintégration du Co⁵⁷

- Durée de vie du premier état excité $\tau = 1,45 \times 10^{-7}$ s
- Largeur naturelle de raie $\Gamma = 4,6697 \times 10^{-9}$ eV = 0.097 mm/s
- Energie de la transition Mössbauer : $E_0 = 14.4125$ KeV
- Section efficace d'absorption à la résonance $\sigma_0 = 1,6 \times 10^6$ barns
(1 barn = 10^{-24} cm²)
- $\Delta R/R = - (3,1 \pm 0,5) 10^{-4}$
- Moment magnétique de l'état fondamental : 0,09024 magnéton nucléaire
- Moment magnétique de l'état excité I = 3/2 : - 0,1547 magnéton nucléaire
- Moment quadrupolaire du premier état excité $Q \simeq 0,18$ barn
- Abondance isotopique du fer⁵⁷ : 2,245 %

Il suffit alors de mesurer le taux de comptage pour chaque valeur de v . Un maximum d'absorption est obtenu chaque fois que l'énergie incidente $E'_i = E_i (1 + \frac{v}{c})$ correspond à l'énergie d'une transition entre

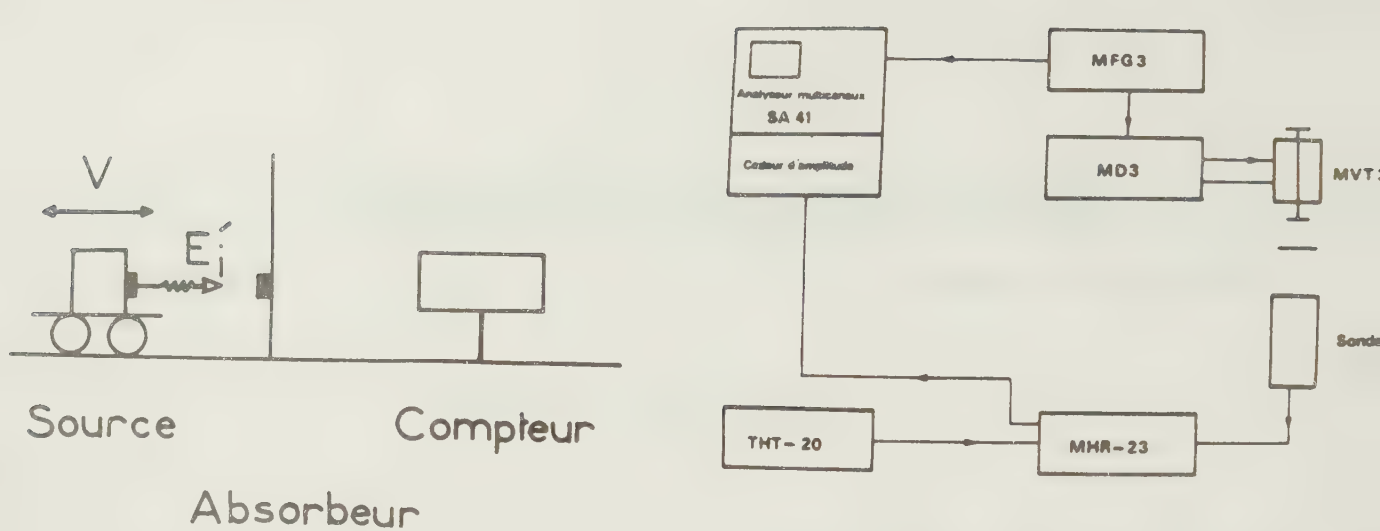


FIGURE I-6

Dispositif expérimental schématique de spectrométrie Mössbauer

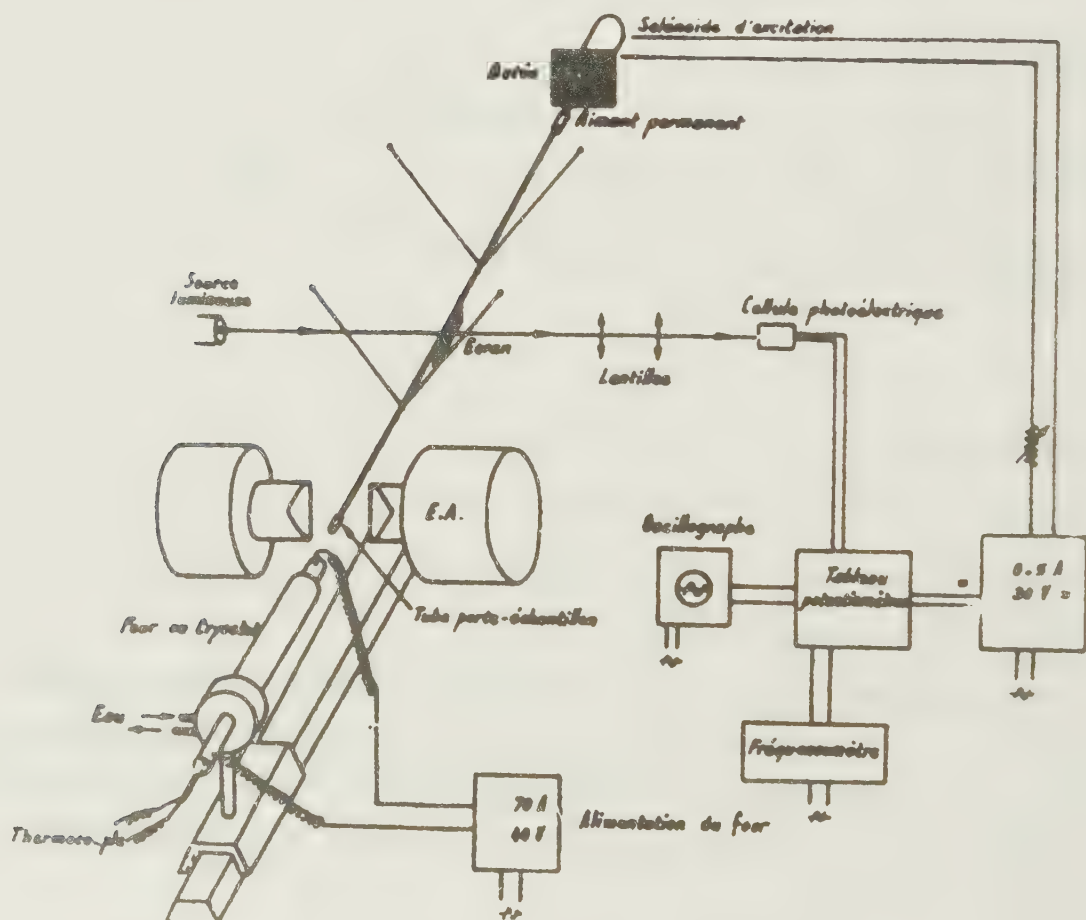


FIGURE I-7

Schéma de principe de la balance magnétique (2).

l'état fondamental et le premier état excité du noyau absorbeur. L'ensemble des raies d'absorption obtenues constitue un spectre Mössbauer.

Les effets quadrupolaires, déplacements isomériques, largeurs de raies sont exprimés en mm/s. La conversion en eV s'obtient par la relation

$$\Delta E_{\text{eV}} = E_0 \frac{v}{c} = 4,804 \times 10^{-8} v_{\text{mm/s}} \quad (\text{I-20})$$

On trouvera, au tableau I-5, la fiche technique du noyau de fer⁵⁷.

D'après ce qui vient d'être dit, la position spectrale d'une raie d'absorption correspond à la différence qui existe entre l'énergie de la transition à l'absorption et l'énergie de la transition à l'émission. On ne peut donc mesurer un déplacement isomérique que par différence :

$$IS_{\text{abs.}} = \frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \left(\frac{\delta R}{R}\right) \{ |\psi_{\text{abs.}}(o)|^2 - |\psi_{\text{so}}(o)|^2 \} \quad (\text{I-21})$$

Il est donc nécessaire de préciser la source utilisée. Nous préférons calculer le déplacement isomérique par rapport à une substance de référence, en l'occurrence le fer métallique (fourni par la New England Nuclear Corporation) à la température ambiante. Il suffit alors de déterminer le déplacement isomérique de l'échantillon de fer par rapport à la source utilisée :

$$IS_{\text{Fe}} = \frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \left(\frac{\delta R}{R}\right) \{ |\psi_{\text{Fe}}(o)|^2 - |\psi_{\text{so}}(o)|^2 \} \quad (\text{I-22})$$

Le déplacement isomérique relatif est alors

$$IS = IS_{\text{abs.}} - IS_{\text{Fe}} = \frac{4\pi}{5} Ze^2 \left(\frac{\delta R}{R}\right) \{ |\psi_{\text{abs.}}(o)|^2 - |\psi_{\text{Fe}}(o)|^2 \} \quad (\text{I-23})$$

1 - Spectromètre Mössbauer

Nous avons utilisé un ensemble de spectrométrie dont le schéma de principe est indiqué par la figure I-6. Il comprend :

- un vibreur ELRON travaillant en accélération constante
- un compteur proportionnel à gaz (50 % de Krypton, 45 % d'argon, 5 % de méthane) puis un compteur HARSHAW à cristal mince de NaI.
- un analyseur 400 canaux Intertechnique SA 41 permettant la sélection de la radiation gamma de 14,4 KeV et l'emmagasinement du nombre de coups pour les différentes valeurs de la vitesse.
- un cryostat ELRON permettant de porter l'échantillon à une température choisie entre 77 et 300°K
- une source de Co^{57} dispersé dans du palladium. Au début de nos expériences cette source avait une activité de 5 mCi; à la fin nous avons utilisé une autre source de 20 mCi.
- le dépouillement des spectres est effectué sur l'ordinateur CII 10070 de l'Institut Universitaire de Calcul Automatique de Nancy (chapitre II).

I.2 - MESURES MAGNETIQUES

Nous avons mesuré les moments magnétiques des échantillons $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{Be}_2$ (chapitre IV), à température ambiante, à l'aide de la balance magnétique conçue par J. Hübsch (2) au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de l'Université de Nancy I.

I.2.1 - Balance magnétique

Elle est constituée d'un pendule tétrafilaire dont on mesure la fréquence des oscillations propres. Le montage est fait de telle façon que la force magnétique soit une force de rappel, proportionnelle au déplacement, du type $F = -ky$ qui s'obtient avec des pièces hémicylindriques à génératrices verticales. La force magnétique est déduite de la variation de la fréquence d'oscillation du pendule. L'équipage mobile est constitué d'un tube en silice qui oscille de 5 mm de part et d'autre de la position d'équilibre. Ce tube est suspendu à 4 fils de molybdène. Pour mesurer la période, Hübsch utilise un capteur à obturation placé devant une cellule

photoélectrique. Celle-ci est éclairée toutes les demi-périodes et le signal électrique issu de la cellule est envoyé sur un fréquencemètre et sur un oscilloscope qui sert au centrage de l'échantillon. Le schéma de principe est indiqué par la *figure I-7*. Les périodes sont mesurées à 10^{-4} s près ; les échantillons sont placés dans de petits tubes de quartz et ont, dans notre cas, une masse de l'ordre de 30 mg.

I.2.2 - Calcul du moment magnétique

Nous avons tracé les courbes de variation de la période T du pendule, pour des champs magnétiques variant de 0 à 8 kGauss. Chaque courbe comporte de 30 à 50 mesures. L'échantillon est ensuite remplacé par un tube contenant de la laine de quartz. On mesure alors la période T_0 du pendule en fonction du champ. Cette courbe permet d'obtenir la courbe d'aimantation corrigée du diamagnétisme de l'ensemble mobile.

L'aimantation σ dans le champ H est obtenue par la relation (2)

$$\sigma = \frac{2\pi^2}{\alpha H} \frac{Mp}{m} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) \quad (I-24)$$

- Mp masse totale de l'équipage mobile
- m masse de l'échantillon
- α est une constante caractéristique de l'appareil

L'aimantation à saturation est déduite par une analyse de régression utilisant une loi d'approche à la saturation de la forme

$$\sigma(H, T') = \sigma_0(T') \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) \quad (I-25)$$

où T' représente la température de mesure. Enfin, le moment magnétique moyen par atome de composé $\bar{\mu}(T')$, exprimé en magnétons de Bohr, est déduit de :

$$\bar{\mu}(T') = \frac{M\sigma_0(T')}{5585}$$

- M est la masse atomique moyenne du composé.

L'erreur relative sur $\sigma_0(T')$ est de l'ordre de 1 %.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

(1) P.A. FLIN

Cours de D.E.A. Nancy (1967-1968)

(2) J. HUBSCH

D.E.A., Nancy (1969)

"Toutes les directions sont bonnes, il suffit d'en prendre une. Le péché consiste à ne pas bouger."

Glenmor (Sables et Dunes)

CHAPITRE II

METHODES DE DEPOUILLEMENT DES SPECTRES MOSSBAUER

Les spectres expérimentaux résultent de la superposition d'un fond continu et d'un certain nombre de raies de forme théorique généralement connue. Le premier problème est d'obtenir les paramètres permettant de caractériser complètement chaque raie. Pour cela, il est nécessaire :

- de corriger les mesures expérimentales
- de définir la forme théorique de la raie observée
- de définir un critère d'optimisation permettant de tester la confiance à accorder aux paramètres obtenus.

Le second problème est de déduire des paramètres obtenus les grandeurs effectives (champ magnétique hyperfin, effet quadrupolaire, angles, déplacement isomérique) caractéristiques de l'échantillon étudié.

II.1 - CORRECTIONS DES MESURES EXPERIMENTALES

Les mesures expérimentales sont tout d'abord affectées par la nature géométrique de l'arrangement source-absorbeur-compteur. Cette géométrie conduit à un fond continu à allure parabolique, qui, dans le mode de vitesse triangulaire, résulte de la variation de l'angle solide, sous lequel de la source, on voit le compteur. Les coefficients du fond parabolique sont obtenus par la méthode des moindres carrés en même temps que les paramètres de chaque raie.

De plus, la géométrie entraîne un effet, appelé "effet $\cos\theta$ ", qui résulte de la collimation du faisceau. Si 2θ est l'ouverture totale du faisceau, le système compte pour la vitesse v des photons gamma ayant été émis avec des vitesses Döppler, comprises entre v et $v \cos\theta$, dans la direction

d'émission. L'élargissement des raies, dû à cet effet, est d'autant plus important que ces raies sont situées à des vitesses plus grandes. Un compromis doit être expérimentalement trouvé entre la limitation de l'angle θ et la diminution du taux de comptage qui en résulte.

On associe au nombre d'atomes résonnants par unité de surface une quantité t appelée "épaisseur" de l'échantillon. Lorsque l'épaisseur croît, les raies s'élargissent ; aux fortes épaisseurs, il est nécessaire d'utiliser une forme théorique de raie différente de celle que l'on utilise pour les faibles épaisseurs. Le spectre expérimental est affecté par la superposition d'un fond continu provenant essentiellement des radiations de 122 KeV incomplètement discriminées.

Les mesures exprimées en nombre de coups C' en chaque point expérimental sont transformées en pourcentage d'absorption par la relation :

$$C = 1 - \frac{C'}{FC} \quad (II-1)$$

- FC est le nombre de coups comptés loin de toute résonance. La relation (II-1) suppose, en toute rigueur, que le pourcentage d'absorption est faible ($C \leq 20 \%$). Si ce n'est pas le cas, il est nécessaire de changer la forme théorique de raie (effet d'opacité).

II.2 - FORME THEORIQUE DE LA RAIE OBSERVEE

Chaque raie j sera caractérisée par trois paramètres :

- son amplitude maximum : A_j , exprimée en %
- la position de ce maximum v_j , exprimée en mm/s
- une largeur caractéristique : $2 W_j$, exprimée en mm/s

Soit $f_j(i)$ l'amplitude du j ème pic au i ème point expérimental. Nous avons utilisé deux formes théoriques :

1 - la forme de Lorentz, donnée par la mécanique quantique, valable pour les faibles épaisseurs

$$f_j(i) = \frac{A_j}{1 + \frac{(v(i) - v_j)^2}{W_j^2}} \quad (\text{II-2})$$

- $v(i)$ est la vitesse correspondant au ième point expérimental et $2W_j$ la largeur à mi-hauteur de la raie de Lorentz.

2 - la forme de Gauss utilisée pour les fortes épaisseurs ou pour des échantillons présentant des hétérogénéités conduisant à des distributions gaussiennes larges de paramètres hyperfins (ex. nitrures (3))

$$f_j(i) = A_j \exp \left(- \frac{(v(i) - v_j)^2}{W_j^2} \right) \quad (\text{II-3})$$

la largeur à mi-hauteur de cette raie est

$$2 W_j \sqrt{\text{Log} 2}$$

La courbe calculée, résultant de la superposition de n raies élémentaires et d'un fond continu parabolique, a au ième point expérimental l'amplitude $CC(i)$:

$$CC(i) = \sum_{j=1}^n f_j(i) + a + b v(i) + c v^2(i) \quad (\text{II-4})$$

En toute rigueur, la relation (II-4) n'est exacte que pour des absorbeurs très fins. Elle constitue néanmoins une très bonne approximation pour les échantillons fins.

II.3 - CHOIX DU CRITERE D'OPTIMISATION

La forme de raie étant connue, les paramètres sont estimés par minimisation de la somme des carrés des écarts Q entre la courbe expérimentale et la courbe calculée.

$$Q = \sum_{i=1}^{N_p} (C(i) - CC(i))^2 \quad (\text{II-5})$$

- N_p représente le nombre de points expérimentaux et $C(i)$ le pourcentage d'absorption expérimental correspondant au ième point.

La relation (II-5) est justifiée par le fait que l'écart-type sur l'amplitude est pratiquement constant en chaque point. Pour optimiser Q nous serons amenés à linéariser ses dérivées par rapport aux paramètres cherchés. Gauss (1) a montré que la méthode des moindres carrés fournit, sans erreur systématique, la meilleure estimation des paramètres fonctions linéaires des observations. La validité de l'ajustement est testée à l'aide de :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(C(i) - CC(i))^2}{CC(i)} \sim Q^* \times FC \quad (II-6)$$

- Q^* est la valeur minimale de Q et FC le fond continu, exprimé en nombre de coups, loin de toute résonance. χ^2 suit une loi du χ^2 à $N_p - p - 1$ degrés de liberté où p représente le nombre de paramètres indépendants à estimer. Comme ce nombre de degrés de liberté est élevé, on utilise le fait que $\sqrt{2}\chi^2 \sim \sqrt{2(N_p - p)} - 3$ suit une loi normale réduite. On conviendra d'accepter les paramètres estimés, au seuil de 95 %, si l'on a approximativement :

$$N_p - 2\sqrt{2(N_p - p)} \leq \chi^2 \leq N_p + 2\sqrt{2(N_p - p)} + p \quad (II-7)$$

II.4 - PRINCIPES DE CALCUL

La méthode consiste à estimer initialement un ensemble de paramètres ; on développe ensuite Q en série de Taylor autour de ces valeurs initiales. On en déduit la correction à apporter aux paramètres initiaux et on itère le processus. Le calcul est arrêté lorsque la correction à apporter aux paramètres est inférieure à 20 % de l'écart-type sur ces derniers. Les programmes de calcul, que nous présenterons, sont différents, dans leurs écritures et dans leurs options, du programme de P.A. Flinn à largeurs constantes que nous avons initialement utilisé.

II.4.1 - Détermination des valeurs initiales des paramètres

L'expérience montre qu'il n'est pas nécessaire que ces valeurs soient très proches de l'optimum. Une première méthode d'évaluation consiste à donner des positions, amplitudes, largeurs approximatives par simple lecture du

spectre. Une deuxième (13) consiste à déterminer le point du spectre correspondant à la plus forte absorption C_1^* puis d'enlever en ce point une gaussienne d'amplitude C_1^* . Le processus est itéré jusqu'à ce que l'on ait trouvé le nombre de pics demandés (*figure II-1*). La raie de Gauss, qui tend plus vite vers zéro que la raie de Lorentz, permet de corriger partiellement l'erreur faite en supposant que C_1^* est l'amplitude du pic. Nous négligeons donc la contribution au maximum observé de toutes les autres raies.

II.4.2 - Développement de Taylor autour des valeurs estimées

Le développement limité aux termes du premier ordre s'avère être une très bonne approximation au voisinage de l'optimum. Chaque raie $f_j(i)$ s'écrit :

$$f_j(i) = f_j^o(i) + \left(\frac{\partial f_j(i)}{\partial v_j}\right)_o \Delta v_j + \left(\frac{\partial f_j(i)}{\partial A_j}\right)_o \Delta A_j + \left(\frac{\partial f_j(i)}{\partial W_j}\right)_o \Delta W_j$$

$$\Delta v_j = v_j - v_j^o \quad (II-8)$$

$$\Delta A_j = A_j - A_j^o$$

$$\Delta W_j = W_j - W_j^o$$

Les quantités affectées de l'indice o sont calculées à l'aide des paramètres estimés. Utilisant les relations (II-4), (II-5), (II-8), on obtient une expression de Q quadratique par rapport aux corrections Δv_j , ΔA_j , ΔW_j et à a, b, c. La résolution du système d'équations linéaires à $3n + 3$ inconnues

$$\frac{\partial Q}{\partial (\Delta v_j)} = \frac{\partial Q}{\partial (\Delta A_j)} = \frac{\partial Q}{\partial (\Delta W_j)} = \frac{\partial Q}{\partial a} = \frac{\partial Q}{\partial b} = \frac{\partial Q}{\partial c} = 0 \quad (II-9)$$

permet d'améliorer Q et d'obtenir les corrections à apporter aux valeurs de départ, soit :

$$\begin{aligned} v_j &= v_j^o + \Delta v_j \quad f(\Delta v_j) \\ A_j &= A_j^o + \Delta A_j \quad f(\Delta A_j) \\ W_j &= W_j^o + \Delta W_j \quad f(\Delta W_j) \end{aligned} \quad (II-10)$$

Pour une correction ΔX la fonction f est de la forme

$$f(\Delta X) = \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 + \Delta X^2}} \quad (\text{II-11})$$

λ est proportionnel au paramètre auquel on apporte la correction ΔX . La fonction f permet d'ajuster l'approximation de Taylor. En effet, si $\Delta X \gg \lambda$, $f(\Delta X)$ sera une correction faible, alors que si $\Delta X \ll \lambda$, $f(\Delta X) = 1$. Le processus est alors itéré à partir des valeurs (II-10) des paramètres. La convergence est testée à l'aide des rapports

$$C_X = \frac{\sigma_X}{\Delta X} \quad (\text{II-12})$$

σ_X est l'écart-type sur le paramètre X . On montre (4) que

$$\sigma_X^2 = \frac{Q}{N_p - 3n - 3} \times A_{XX}^{-1} \quad (\text{II-13})$$

A_{XX}^{-1} est l'élément diagonal, correspondant au paramètre X , de la matrice inverse de celle que définissent les équations (II-9). Le calcul est arrêté dès que $C_X < 0,2$. L'intervalle $(X - 2\sigma_X, X + 2\sigma_X)$ est l'intervalle qui a une probabilité égale à 0,95 de recouvrir la valeur vraie du paramètre estimé.

II.4.3 - Inconvénients de la méthode utilisée

Ils sont de deux types :

- 1 - la durée du calcul croît très vite avec le nombre de paramètres à estimer. Ceci est dû à l'utilisation de la matrice A qu'il faut trianguler à chaque itération. Pour 200 points expérimentaux, la durée de calcul pour une itération passe de 1 à 480 s quand on passe de 1 à 22 pics sur ordinateur CII 10070. Nous mettons au point, à l'heure actuelle, des programmes utilisant des méthodes de déplacement sur les surfaces de niveau de Q .

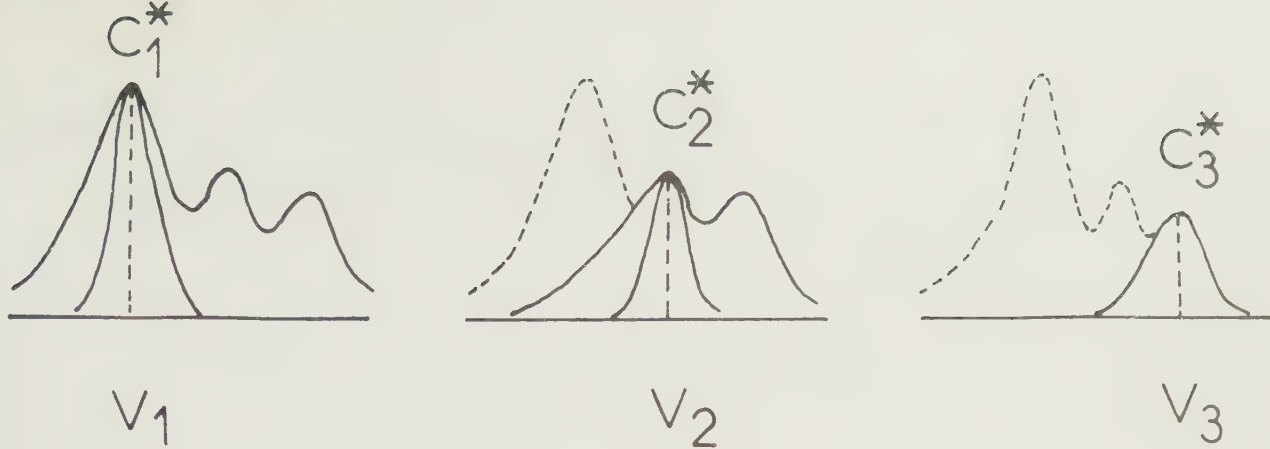


FIGURE II-1

Recherche automatique de la position des raies.

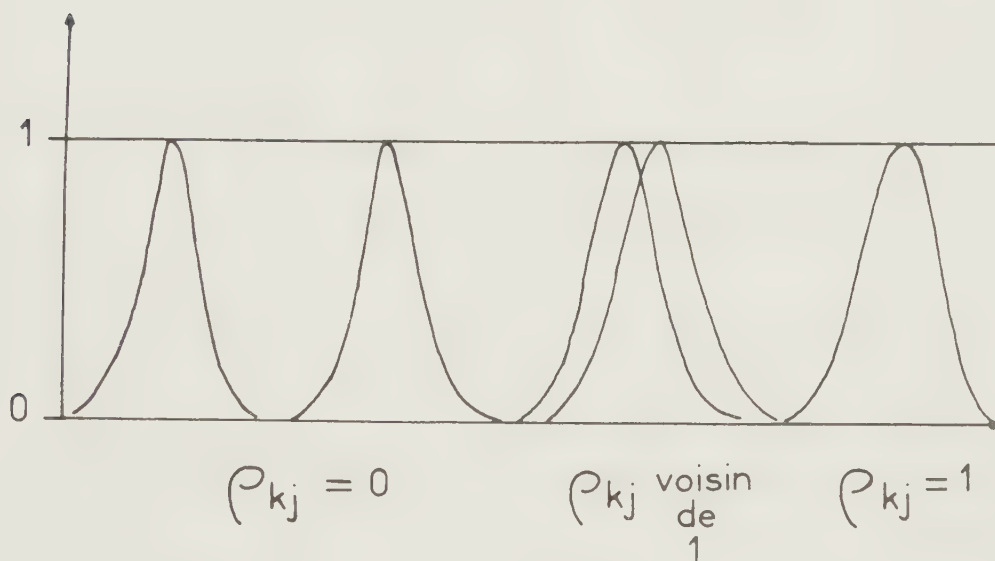


FIGURE II-2

Positions relatives des raies j et k en fonction de ρ_{jk} .

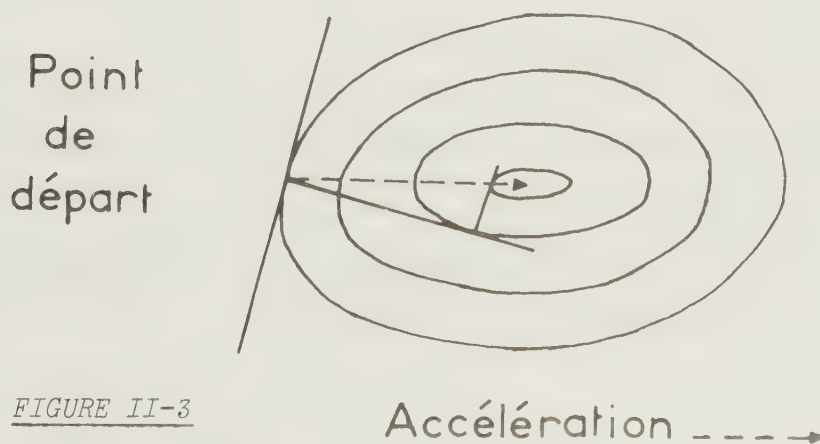


FIGURE II-3

Schéma de principe de la méthode Partan avec accélération pour un espace à deux dimensions.

2 - Le processus diverge lorsque l'on tente de séparer des raies trop voisines. Q décroît puis oscille. Pour le montrer définissons un coefficient de recouvrement ρ_{jk} entre les raies j et k (analogue à un produit scalaire ou à un coefficient de corrélation). Posons

$$f_j(i) = A_j f_{j1}(i) \quad (\text{II-14})$$

et

$$\rho_{kj} = \frac{\sum_{i=1}^N f_{j1}(i) f_{k1}(i)}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^N f_{j1}^2(i)\right) \left(\sum_{i=1}^N f_{k1}^2(i)\right)}} \quad (\text{II-15})$$

Comme

$$\sum_{i=1}^N (f_{j1}(i) + \lambda f_{k1}(i))^2 \geq 0 \quad \text{quel que soit } \lambda$$

il vient $\rho_{jk}^2 - 1 \leq 0$ d'où comme $f_{j1}(i)$

et $f_{k1}(i)$ sont toujours de même signe

$$0 \leq \rho_{jk} \leq 1 \quad (\text{II-16})$$

Si $\rho_{jk} = 1$ (figure II-2) il y a indétermination car toute combinaison linéaire telle que :

$$A_j + A_k = A'_j + A'_k \quad (\text{II-17})$$

est solution optimale du problème. On ne peut déconvoluer les raies à moins d'imposer une relation supplémentaire (contrainte physique) telle par, exemple :

$$A_j = \alpha A_k \quad (\text{II-18})$$

Les coefficients ρ_{jk} permettent d'exprimer de façon simple les surfaces de niveau de Q.

II.4.4 - Surfaces de niveau de Q au voisinage de l'optimum

Pour simplifier les notations, posons :

$$\begin{aligned}
 (II-19) \quad & X_k = A_j & j = 1, \dots, n & \quad k = 1, \dots, n \\
 & X_k = v_j & j = 1, \dots, n & \quad k = n+1, \dots, 2n \\
 & X_k = W_j & j = 1, \dots, n & \quad k = 2n+2, \dots, 3n \\
 & X_k = a, b, c & & \quad k = 3n+1, 3n+2, 3n+3
 \end{aligned}$$

Soient Q^* et $CC^*(i)$ les valeurs optimales de Q et de la courbe calculée au point i . Au voisinage de l'optimum :

$$Q = \sum_{i=1}^{N_p} (C(i) - CC(i))^2 \quad (II-20)$$

$$CC(i) = CC^*(i) + \sum_{k=1}^{3n+3} \left(\frac{\partial CC(i)}{\partial X_k} \right)_* \Delta X_k \quad (II-21)$$

Combinant (II-20) et (II-21)

$$\begin{aligned}
 Q - Q^* = \Delta Q = & \sum_{i=1}^{N_p} \left(\sum_{k=1}^{3n+3} \left(\frac{\partial CC(i)}{\partial X_k} \right)_* \Delta X_k \right)^2 \\
 - 2 \sum_{k=1}^{3n+3} \Delta X_k & \sum_{i=1}^{N_p} \left(C(i) - CC^*(i) \right) \left(\frac{\partial CC(i)}{\partial X_k} \right)_* \quad (II-22)
 \end{aligned}$$

A l'optimum la relation (II.22) s'écrit, en première approximation :

$$\Delta Q = \sum_{i=1}^{N_p} \left(\sum_{k=1}^{3n+3} \left(\frac{\partial CC(i)}{\partial X_k} \right)_* \Delta X_k \right)^2 \quad (II-23)$$

$$\Delta X_k = X_k - X_k^*$$

Si nous multiplions chaque ΔX_k par une constante C faible, de façon à rester au voisinage de l'optimum, ΔQ est multiplié par C^2 . Ce fait justifie l'utilisation de méthodes de déplacement sur les courbes de niveau, en particulier une méthode du type Partan avec accélération le long du gradient. Cette méthode est illustrée par la figure II-3 dans le cas d'un espace à 2 dimensions.

La mise au point d'un programme P_3 utilisant cette méthode donne déjà des résultats encourageants. Les durées de calcul augmentent beaucoup moins vite avec le nombre de paramètres.

(II-23) peut se réécrire :

$$\begin{aligned} \Delta Q &= \sum_{k=1}^{3n+3} \Delta X'_k{}^2 + \sum_{k \neq j}^{3n+3} \sum_j^{3n+3} \rho_{kj} \Delta X'_k \Delta X'_j \\ \Delta X'_k &= \Delta X_k \sqrt{\sum_{i=1}^{N_P} \left(\frac{\partial CC(i)}{\partial X_k} \right)^2} \\ \rho_{kj} &= \frac{\sum_{i=1}^{N_P} \left(\frac{\partial CC(i)}{\partial X_k} \right) \left(\frac{\partial CC(i)}{\partial X_j} \right)}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^{N_P} \left(\frac{\partial CC(i)}{\partial X_k} \right)^2 \right) \left(\sum_{i=1}^{N_P} \left(\frac{\partial CC(i)}{\partial X_j} \right)^2 \right)}} \end{aligned} \quad (II-24)$$

Cette forme met bien en évidence la déformation des courbes de niveau avec le chevauchement des raies. Dans le sous-espace à n dimensions des v_j , les surfaces de niveau sont des hypersphères si $\rho_{kj} = 0$ quels que soient k et j . Celles-ci se déforment et s'allongent lorsque les ρ_{kj} augmentent et entraînent une oscillation des paramètres et de Q .

En conclusion nous avons utilisé deux programmes de dépouillement :

- développement de Taylor et processus itératif pour le cas de raies bien séparées (programme P1)
- relations linéaires entre les paramètres à estimer dans le cas de raies trop proches (programme P2)

II.4.5 - Options et tests des programmes

1 - Programme P1

- corrections de fond parabolique et de fond continu
- correction d'opacité
- étalonnage automatique afin de déterminer l'intervalle de vitesse entre deux points successifs du spectre. Ce calcul

se fait à l'aide d'un corps standard, par exemple le fer métallique

- raies ayant la forme de Lorentz ou de Gauss

Il fournit les résultats suivants :

- estimations des paramètres et écart-types sur ces derniers
- aires des raies, courbes expérimentale et calculée, tracés des courbes.

2 - Programme P2

En plus des options de P1, il permet de

- rendre symétriques les amplitudes et largeurs de raies des pics appartenant au même groupe de transition
- d'imposer, entre paramètres du même type, des contraintes linéaires de la forme

$$X_k = \alpha X_j + \beta$$

- α et β peuvent être soit fixés ou non au cours des itérations
- d'imposer des relations entre populations d'un site magnétique et d'un site paramagnétique ou entre raies appartenant à deux sites magnétiques différents.

Les contraintes peuvent être appliquées soit par simple lecture d'une variable, soit par lecture directe des paramètres α et β . Le programme P2 fournit, outre les résultats de P1, les champs internes, déplacements isomériques, effets quadrupolaires et écart-types sur ces grandeurs, pour les différents sites magnétiques. La souplesse d'utilisation de ce programme nous a conduit à l'employer de préférence. Les programmes P1 et P2 appliqués à un spectre test constitué de douze raies présentant une gamme de recouvrement ont redonné exactement les valeurs des paramètres. Le programme P3 donne actuellement des valeurs moins bonnes (tableau II-1).

La figure II-4 représente le dépouillement du nitrure Fe_4N (2) à l'aide du programme P2. Les atomes de fer occupent les sommets et les milieux des faces d'un cube dont l'azote occupe le centre. Les divers arrangements de l'axe de gradient de champ électrique et du champ magnétique conduisent à distinguer deux types d'atomes de fer parmi ceux qui sont situés au milieu des faces. Les atomes de fer situés au sommet du cube conduisent à un troisième groupe de transitions. Un quatrième groupe de six raies provient de la non stoechiométrie du nitrure. Le spectre comporte alors 24 raies. Les deux raies centrales provenant du quatrième groupe étant négligeables, nous avons ajusté le spectre à l'aide de 22 raies. L'application de contraintes a permis de déconvoluer des raies très proches. Ces contraintes ont également permis de dépouiller correctement divers spectres tels que celui de FeGe monoclinique (3) au-dessous de 110°K ou de perovskites (chapitre IV), ou de phosphures (4).

Tableau II-1 - Spectre test

Positions mm/s		Amplitudes		Largeurs mm/s	
Valeurs vraies	P3	Valeurs vraies	P3	Valeurs vraies	P3
- 2.9237	- 2.9221	0.2000	0.2004	0.3000	0.3045
- 2.6279	- 2.6257	0.1000	0.0987	0.2600	0.2516
- 1.6625	- 1.6773	0.0667	0.0589	0.2600	0.2247
- 1.4682	- 1.4781	0.1333	0.1433	0.3000	0.3076
- 0.4970	- 0.4911	0.0333	0.0354	0.2600	0.2628
- 0.1753	- 0.1720	0.0667	0.0677	0.3000	0.2793
0.3770	0.3761	0.0333	0.0351	0.2600	0.2499
0.7953	0.7959	0.0667	0.0675	0.3000	0.2933
1.5425	1.5427	0.0667	0.0664	0.2600	0.2606
2.0895	2.0894	0.1333	0.1336	0.3000	0.2970
2.9079	2.9121	0.1000	0.1024	0.2600	0.2678
3.2237	3.2262	0.2000	0.1986	0.3000	0.2920

II.5 - CALCULS DES PARAMETRES MOSSBAUER

De la connaissance des positions, amplitudes, largeurs des raies, on déduit les champs magnétiques, effets quadrupolaires,

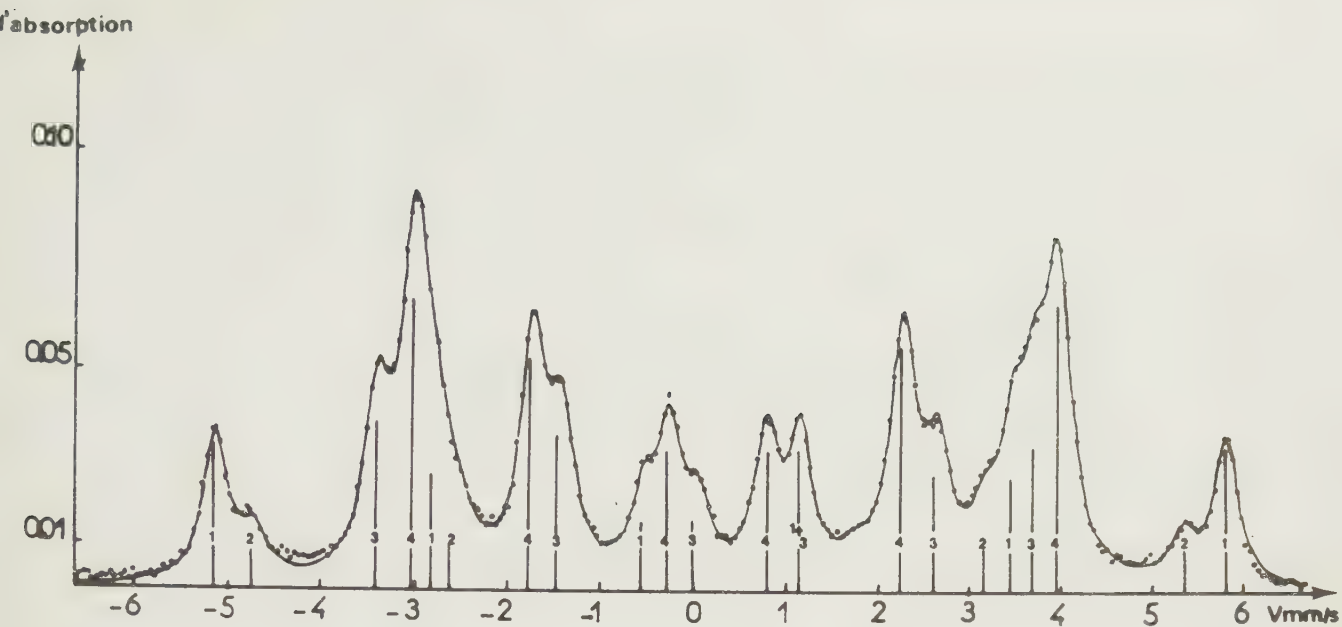


FIGURE II-4

Spectre du nitrure Fe_4N à la température ambiante.

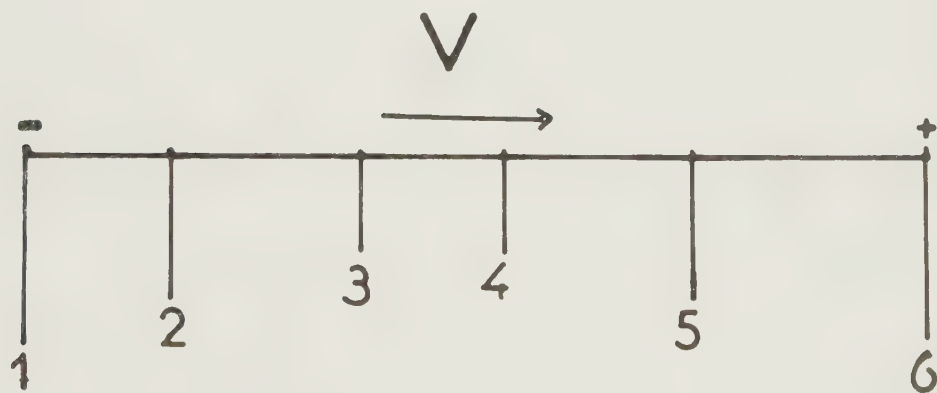


FIGURE II-5

Numérotation des raies d'un spectre.

déplacements isomériques. Il faut distinguer deux cas :

Cas n° 1

Les énergies quadrupolaires sont des perturbations devant les énergies magnétiques hyperfines

Cas n° 2

Il englobe toutes les autres situations

II.5.1 - Cas n°1

Le spectre comporte 6 raies numérotées de 1 à 6 (*figure II-5*). Les raies 1 et 6 sont décalées de $+\epsilon$ et les raies 2, 3, 4, 5 de $-\epsilon$ par rapport au cas où il n'y a pas d'effet quadrupolaire (relation I-11 et *figure I-5*). On déduit de ce spectre

$$\epsilon = \frac{(v_6 - v_5) - (v_2 - v_1)}{4}$$

$$H = a(v_6 - v_1) = b(v_5 - v_2) \quad (\text{II-25})$$

$$IS = \frac{v_1 + v_2 + v_5 + v_6}{4}$$

Dans le cas du noyau de fer⁵⁷, IS est mesuré par rapport au fer métallique à la température ambiante et nous utilisons ce dernier comme étalon, avec un champ magnétique $H = 331 \text{ KOe}$ à température ambiante, soit :

$$H_{\text{KOe}} = 31.13 (v_6 - v_1) \text{ mm/s} = 53.77 (v_5 - v_2) \text{ mm/s} \quad (\text{II-26})$$

Ce type d'analyse s'applique aux résultats du chapitre IV sur les bérylliures de fer. Les écarts-types qui y figurent sont calculés par analyse statistique des résultats obtenus sur les mêmes échantillons, dans les mêmes conditions mais à des périodes différentes. Nous avons, dans ce calcul, supposé que le champ interne du fer est exempt d'erreur ; les écarts-types sont alors calculés au sens de la précision et non à celui de l'exactitude. Les valeurs, généralement faibles, des écarts-types se rapportant au champ interne et à

l'effet quadrupolaire résultent d'une bonne cohérence des divers spectres. L'écart-type sur le déplacement isomérique est plus fort car ce dernier est plus sensible aux dérives de l'appareillage électronique.

II.5.2 - Cas n° 2

L'étude de ce cas a donné lieu à de nombreux travaux (5) (6), (7), (8) (9). Les méthodes utilisées par (5) et (8) sont des méthodes d'essai et d'erreur, dans lesquelles on fait varier les paramètres η , H , E_Q , θ , ϕ et l'on compare le spectre théorique au spectre expérimental. Kündig (7) a tracé un réseau d'abaques qui permet de trouver les divers paramètres à partir des résultats du dépouillement. Ces abaques sont commodes mais sont limitées essentiellement aux valeurs $\eta = 0$.

Williams et Bancroft (6) proposent une démarche dans laquelle on utilise les valeurs propres de l'Hamiltonien de l'état excité. Leur étude concerne un spectre à huit raies et ils donnent les paramètres en fonction de l'un d'entre eux. Ils n'ont pas utilisé les informations contenues dans les intensités des raies et ne se sont pas occupés de la recherche des valeurs propres. Nous avons essayé de mettre au point un programme de calcul utilisant les intensités qui soit valable pour 5, 6, 7, 8 raies. Nous nous sommes récemment rendu compte que notre méthode était voisine pour 7 et 8 raies, de celle de Karyagin (9). Aussi, avons nous conçu un second programme utilisant la méthode de Karyagin. La démarche est la suivante :

- 1 - Détermination des ensembles possibles de valeurs propres de l'état excité
- 2 - Détermination des paramètres en fonction de l'un d'entre eux :
première méthode : η
deuxième méthode : $x = \frac{E_Q}{3}$
- 3 - Calcul des intensités et comparaison avec les intensités expérimentales.

II.5.2.1 - Détermination des ensembles possibles de valeurs propres de l'état excité

II.5.2.1.1 - Informations déduites des positions des raies.

Soit n le nombre de raies utilisées pour calculer les paramètres. Elles sont classées par positions v_j croissantes et peuvent être :

- a) apparemment observées. Ceci peut impliquer qu'il existe d'autres raies qu'il n'est pas possible de séparer parce que très proches de celles que l'on observe.
- b) choisies parmi les huit raies correspondant à toutes les transitions possibles. Ceci pourra être utile dans le cas où d'autres raies sont superposées à celles du site considéré et aidera à l'indexation du spectre.

Pour simplifier la présentation, nous appellerons transition complète un ensemble de deux transitions entre un sous-niveau de l'état excité et les deux sous-niveaux de l'état fondamental et, par extension, sous-niveau complet le sous-niveau de l'état excité correspondant. Soit n_c le nombre de sous-niveaux complets.

A partir des positions v_j , on peut calculer $\frac{n(n-1)}{2}$ valeurs de champs internes H_{ij} :

$$H_{ij} = \frac{v_i - v_j}{g_f} \quad i > j \quad (\text{II-27})$$

Nous nous intéressons seulement aux valeurs H_{ij} confondues. Soient H^* la valeur du champ interne cherché, E_i^f ($i = 1, 2$), E_i^e ($i = 1, \dots, 4$) les valeurs propres de Hamiltoniens des états fondamental et excité, IS le déplacement isomérique (*figure II-6*). Les sous-niveaux complets permettent de définir deux types de champs confondus :

1 - un sous-niveau complet donne :

$$\begin{aligned} v_j &= E_k^e - E_1^f + \text{IS} \\ v_i &= E_k^e - E_2^f + \text{IS} \\ H_{ij} &= \frac{E_2^f - E_1^f}{g_f} = H^* \end{aligned} \quad (\text{II-28})$$

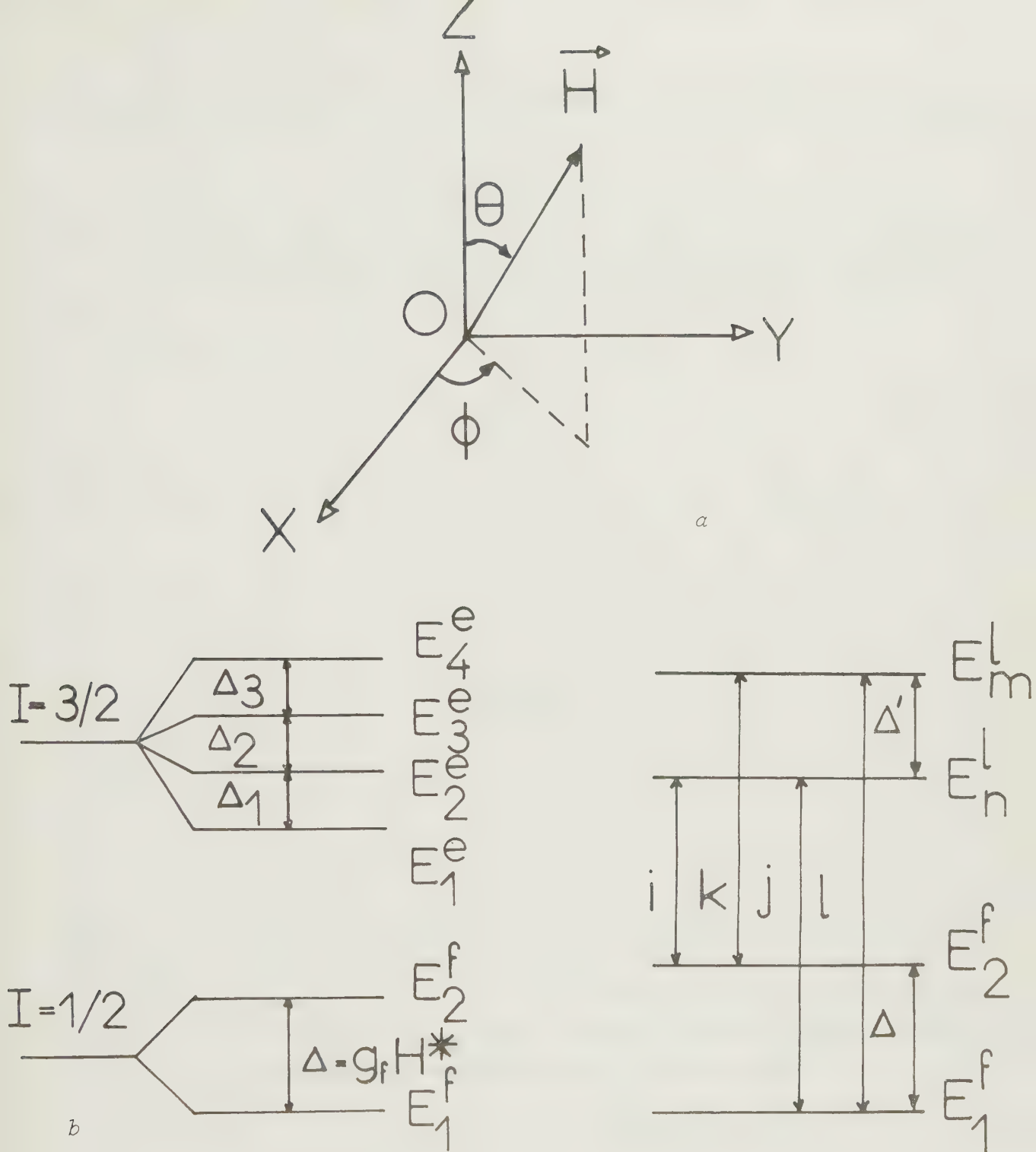


FIGURE II-6

- Systèmes d'axes permettant de repérer la direction du champ interne.
- Schéma des niveaux d'énergie nucléaire.
- Transitions entre les niveaux de l'état fondamental et deux niveaux de l'état excité.

Il y a donc n_c valeurs de H_{ij} confondues et égales à H^* . (II-28) donne immédiatement

$$E_k'^e = E_k^e + IS = \frac{v_i + v_j}{2} \quad (II-29)$$

On connaît donc n_c sous-niveaux excités au déplacement isomérique près. Si l'on exprime que le nombre de raies vaut n , il vient :

$$n - 4 \leq n_c \leq 4 \quad (II-30)$$

Si n raies sont choisies parmi huit, $n_c \leq E(n/2)$

2 - deux sous-niveaux complets conduisent à quatre transitions

$$\begin{aligned} T_1 : E_i^e - E_1^f + IS & & T_2 : E_i^e - E_2^f + IS \\ T_3 : E_j^e - E_1^f + IS & & T_3 : E_j^e - E_2^f + IS \\ H_{31} = H_{42} = \frac{E_j^e - E_i^e}{g_f} & & (II-31) \end{aligned}$$

Comme il y a n_c sous-niveaux complets, il y a C_{nc}^2 ensembles de deux valeurs du type précédent.

Par conséquent, si $n_c > 2$, H^* est déterminé sans ambiguïté ; si $n_c = 2$, il y aura, à priori, plusieurs valeurs possibles de H^* . Pour $n_c = 1$ toutes les valeurs de H_{ij} sont, à priori, à retenir. Si les raies sont choisies parmi huit, il est nécessaire que de chaque sous-niveau excité parte une transition vers l'état fondamental et qu'il y ait au moins une transition complète. Les n_c sous-niveaux complets déterminent $n_d (\leq 2n_c)$ raies. Pour une valeur de H^* le nombre maximum d'ensembles de valeurs propres est :

$$n_e^{H^*} = 2^{n-n_d} \quad (II-32)$$

On peut, en effet, associer chacune des deux valeurs $v_m \pm g_f \frac{H^*}{2}$ ($m = 1, \dots, n-n_d$) à toutes les autres. Tous les champs H_{ij} sont obtenus par sommation des $(n-1)$ champs $H_{i+1,i}$ ($i = 1, \dots, n-1$) Il est donc intéressant de considérer les raies voisines dans différentes hypothèses.

1 - Si deux transitions provenant d'un état complet sont voisines, le champ H^* figure parmi les $(n-1)$ champs

2 - Si quatre transitions provenant de deux états complets forment un groupe de raies successives, on trouve alors trois valeurs de champs ; elles sont telles que deux valeurs confondues sont séparées par une valeur distincte. ($H_1 H_2 H_1$). Le champ cherché H^* vaut alors soit $H^* = H_1$, soit $H^* = H_1 + H_2$ (*figure II-6*). Si $\Delta' > \Delta$ on trouve $H_1 = H^*$

$$H_2 = \left(\frac{E_m^e - E_n^e}{g_f} \right) - H^*$$

Si $\Delta' < \Delta$

$$H_1 = \frac{(E_m^e - E_n^e)}{g_f} \quad H_2 = H^* - \frac{(E_m^e - E_n^e)}{g_f}$$

Ce cas est celui du fer métallique. Enfin, si $\Delta = \Delta'$, ou $\Delta \simeq \Delta'$, on observera trois raies dont une raie centrale un peu élargie. Ce triplet ne s'observera effectivement que si l'effet quadrupolaire est important. Dans un certain nombre de cas, l'examen de ces $(n-1)$ champs suffira à la détermination de H^* , des quatre valeurs propres et de IS. Dès que l'on a un ensemble de quatre valeurs propres, il vient :

$$IS = \frac{\sum_{i=1}^4 E_i^e}{4} \quad , \quad \sum_{i=1}^4 E_i^e = 0 \quad (II-33)$$

Le nombre de calculs à effectuer pourra être limité par une connaissance, même très grossière, de l'ordre de grandeur du déplacement isomérique, de l'effet quadrupolaire (à partir de l'état paramagnétique) ou du champ interne. Enfin, dans le cas de raies physiquement observées, il est possible de donner une limite supérieure de H^* (paragraphe II.5.2.1.4).

II.5.2.1.2 Détermination des paramètres en fonction de l'un d'entre eux.

II.5.2.1.2.1 - en fonction de η

Le calcul du déterminant séculaire de H_e^1 conduit à une équation du quatrième degré dont les E_i^e sont les racines (6) :

$$\begin{aligned}
 a_2 &= \sum_{i \neq j} E_i^e E_j^e = -\frac{1}{2} (5 A_e^2 + E_Q^2 (1 + \frac{\eta^2}{3})) \\
 \text{(II-34)} \quad a_1 &= \sum_{i \neq j \neq k} E_i^e E_j^e E_k^e = -E_Q A_e^2 (1 + \eta(1 - 2\cos^2\alpha - \cos^2\gamma) - 3\cos^2\gamma) \\
 a_0 &= E_1^e E_2^e E_3^e E_4^e = \frac{9 A_e^4}{16} + \frac{E_Q^4}{16} (1 + \frac{\eta^2}{3})^2 + \frac{E_Q^2 A_e^2}{8} (1 - 6\cos^2\gamma) \\
 &\quad + \eta \frac{E_Q^2 A_e^2}{2} (2 \cos^2\alpha + \cos^2\gamma - 1 - \frac{\eta}{4} (1 - 2 \cos^2\gamma))
 \end{aligned}$$

Le dernier terme de a_0 est faux dans l'article de Williams et Bancroft (6).

A_e , a_0 , a_1 , a_2 sont connus, E_Q se déduit de a_2 (nous pouvons souligner le fait intéressant que a_2 ne dépend pas des angles α , β , γ). La quantité $|E_Q| \sqrt{1 + \eta^2/3}$ donne l'effet quadrupolaire qui serait observé si le composé étudié était paramagnétique. Enfin, a_0 et a_1 fournissent deux équations linéaires par rapport aux deux inconnues $\cos^2\alpha$, $\cos^2\gamma$ si on se fixe η . Il vient :

$$\begin{aligned}
 \cos^2\gamma &= \frac{\eta^2 - 5}{2(\eta^2 - 9)} + b_1 \frac{(1 + \eta^2/3)}{\eta^2 - 9} \pm b_2 \frac{\sqrt{1 + \eta^2/3}}{\eta^2 - 9} \\
 \cos^2\alpha &= \frac{\eta^2 - 4\eta - 1}{4\eta(\eta - 3)} + b_3 \frac{(1 + \eta^2/3)}{\eta(\eta - 3)} \pm \frac{b_2(\eta - 1)\sqrt{1 + \eta^2/3}}{4\eta(\eta - 3)} \\
 \text{(II-35)} \quad b_1 &= \frac{8a_2 + 20 A_e^2}{16 A_e^2} + \frac{9 A_e^4 - 16 a_0}{A_e^2 (8a_2 + 20 A_e^2)} \\
 b_2 &= \frac{-4 a_1}{\sqrt{-8a_2 - 20 A_e^2}} \quad b_3 = \frac{16 a_0 - 9 A_e^4}{2(8a_2 + 20 A_e^2) A_e^2} - \frac{(20 A_e^2 + 8a_2)}{32 A_e^2}
 \end{aligned}$$

Les signes + et - correspondent aux deux signes possibles de l'effet quadrupolaire. Les valeurs possibles de η doivent être telles que :

$$0 \leq \eta \leq 1$$

$$0 \leq \cos^2 \gamma \leq 1 \quad (\text{II-36})$$

$$0 \leq \cos^2 \alpha \leq 1$$

Ces conditions vont conduire à des domaines de paramètres qui seront, dans certains cas, restreints. L'inconvénient de (II-36) est qu'il n'est pas facile de traduire $0 \leq \cos^2 \alpha \leq 1$. Aussi, notre programme fait-il varier η de 0 à 1 et pour chaque valeur de η calcule les paramètres et teste les conditions (II-36) pour les deux signes possibles d'effet quadrupolaire. A partir des paramètres, il est facile, en diagonalisant sur machine l'Hamiltonien H_e^2 , de calculer les intensités théoriques du spectre (paragraphe II.5.2.1.3).

II.5.2.1.2.2 - en fonction de $x = \frac{E_0}{3}$ (9)

Karayagin a exprimé les paramètres en fonction de x et a déterminé des conditions permettant de limiter les valeurs possibles de x .

Il pose

$$a_3 = \sum_{i=1}^4 E_i^2 \quad a_4 = \sum_{i=1}^4 E_i^3$$

$$C = \frac{a_4}{18 A_e^2} \quad |E|^2 + |D|^2 = \frac{a_3 - 5 A_e^2}{9} - C^2 \quad (\text{II-37})$$

$$|E|^2 - |D|^2 = \frac{3}{2A_e^2} \left(\frac{16}{81} a_0 - \left(\frac{a_3 - 5 A_e^2}{9} \right)^2 + \frac{10}{9} A_e^2 C^2 - \frac{A_e^4}{9} \right)$$

Il obtient

$$y = \sin^2 \gamma (3 - \eta \cos 2\phi) = 2 \frac{(x - C)}{x}$$

$$Z = \cos^2 \gamma (3 - \eta \cos 2\phi) = y \frac{(2x + C)^2 - 3 |E|^2}{(4(x-C)(2x + C) - 3 |D|^2)}$$

(II-38)

$$\sin^2 \theta = \frac{1}{1 + \frac{z}{y}} \quad \eta = \sqrt{\frac{1}{3} \left(\frac{E}{x} \right)^2 - 3}$$

$$\epsilon = |E_Q| \sqrt{1 + \eta^2/3} \quad \cos 2\phi = \frac{(3 - y - z)}{\eta}$$

Traduisant alors $0 \leq \eta \leq 1$, $\frac{z}{y} \geq 0$, $\cos^2 2\phi \leq 1$ il obtient les conditions limitant les valeurs possibles de x . Il faut noter que les valeurs $x_9, x_{10}, x_{11}, x_{12}$ données par Karyagin comportent des erreurs de frappe également signalées par (10). Les conditions sont les suivantes :

$$(x - x_1) (x - x_2) \leq 0 \quad (x - x_3) (x - x_4) \geq 0$$

$$\prod_{i=5}^8 (x - x_i) \geq 0 \quad \prod_{i=9}^{12} (x - x_i) \leq 0 \quad (\text{II-39})$$

avec

$$x_{1,2} = \pm \frac{\varepsilon}{3} \quad x_{3,4} = \pm \frac{\varepsilon}{2\sqrt{3}}$$

$$x_{5,6} = \frac{1}{2} (-C \pm \sqrt{3} |E|)$$

$$x_{7,8} = \frac{1}{4} (C \pm \sqrt{9C^2 + 6|D|^2})$$

(II-40)

$$x_{9,10} = \frac{1}{4} (C + \sqrt{3} |E| \pm \sqrt{(C - \sqrt{3} |E|)^2 + 4(2C^2 + 3|D|^2) - 4\sqrt{3} C |E|})$$

$$x_{11,12} = \frac{1}{4} (C - \sqrt{3} |E| \pm \sqrt{(C + \sqrt{3} |E|)^2 + 4(2C^2 + 3|D|^2) + 4\sqrt{3} C |E|})$$

$$x_{13,14} = \pm \frac{\varepsilon}{6}$$

Les valeurs x_{13} et x_{14} qui figurent dans la dernière condition (II-39) de l'article de Karyagin sont inutiles car le facteur $(x - x_{13}) (x - x_{14})$ est positif dès que $0 \leq \eta \leq 1$.

Les résultats que nous avons obtenus dans ces deux optiques différentes sont identiques. La méthode de Karyagin permet de traduire simplement les conditions sur les paramètres et est, contrairement aux affirmations de Ok et Mullen (8), bien adaptée au calcul automatique.

II.5.2.1.3 - Calcul des intensités

Ce calcul permet d'éliminer les champs qui auraient été retenus et qui ne correspondent pas au champ cherché. La diagonalisation de H_e^2 permet

d'obtenir les fonctions propres correspondant aux diverses valeurs propres de l'état excité. H_e^2 conduit à des calculs d'intensité plus simples que H_e^1 (8). Les fonctions propres s'écrivent :

$$|\phi_n\rangle = \sum_{m=1}^4 a_{m n} |3/2, I_Z = \frac{5-2m}{2}\rangle \quad (II-41)$$

$n=1, \dots, 4$

Les transitions entre l'état E_n^e et l'état E_1^f ont pour intensités, pour une poudre constituée de particules orientées au hasard :

$$I_{n1} = \sum_{i=1}^3 A_i \times |a_{i n}|^2 \quad (II-42)$$

alors que les intensités des transitions entre E_n^e et E_2^f valent :

$$I_{n2} = \sum_{i=2}^4 A_{5-i} \times |a_{i n}|^2 \quad (II-43)$$

Les coefficients A_1, A_2, A_3 valent théoriquement 3, 2, 1. Comme on trouve fréquemment des rapports expérimentaux voisins de 4, 3, 2 nous avons calculé les intensités pour ces deux ensembles de valeurs.

II.5.2.1.4 Applications à des spectres théoriques

D'un point de vue pratique, les champs confondus sont déterminés à l'aide des incertitudes ΔH_{ij} déduites des écarts-types sur les positions des raies, fournis par la méthode des moindres carrés. L'introduction de $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta' = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$ (figure II-6) permet d'écrire a_2 (relation II-34) sous la forme

$$(II-44) \quad \frac{2 \Delta'^2 + (\Delta_1 - \Delta_3)^2 + 2 \Delta_2^2}{20} = A_e^2 + \frac{E_Q^2}{5} (1 + \eta^2/3)$$

Traduisant des conditions valables dans tous les cas :

$$\Delta_2 < \Delta' \quad |\Delta_1 - \Delta_3| < \Delta'$$

on déduit

$$\Delta' > 2 A_e$$

D'où, dans l'hypothèse, le plus souvent réalisée, que v_l correspond à la transition entre E_f^2 et E_e^1 et v_n à la transition entre E_f^1 et E_e^4 , il vient

$$v_n - v_l = \Delta + \Delta' > \beta (2|g_e| + |g_f|) H^*$$

soit

$$H^* < 39.4 \times (v_n - v_l) \quad (\text{II-45})$$

Quand on a déterminé un groupe de p champs confondus, on déduit

$$H^* = \frac{\sum_{i=1}^p \frac{H_i}{(\Delta H_i)^2}}{\sum_{i=1}^p \frac{1}{(\Delta H_i)^2}} \quad (\text{II-46})$$

La relation (II-46) donne une importance plus grande aux champs calculés à partir de raies bien déterminées, en fait les raies isolées et intenses. Une estimation de la variance σ_H^{*2} est donnée par :

$$\sigma_H^{*2} = \frac{\sum_{i=1}^p \left(\frac{H_i - H^*}{\Delta H_i} \right)^2}{(p-1) \left(\sum_{i=1}^p \frac{1}{\Delta H_i^2} \right)} \quad (\text{II-47})$$

Comme nous l'avons déjà souligné, ces programmes fournissent des domaines pour les paramètres cherchés. Ce résultat n'est pas inhérent à la méthode utilisée. Les paramètres obtenus conduisent à des spectres identiques. En effet, seule trois des quatre énergies de l'état excité sont indépendantes (relation II-33). Ceci entraîne une impossibilité de détermination (II) des quatre paramètres E_Q , η , θ , ϕ à partir de trois énergies pour des échantillons en poudre. Cette ambiguïté disparaît dans certains cas, en particulier si le champ interne est parallèle à l'axe principal du tenseur gradient de champ électrique. Des considérations physiques, par exemple des considérations de symétrie, doivent permettre d'effectuer un choix.

Le tableau (II-2) donne les résultats obtenus sur différents spectres théoriques. Nous avons, dans tous les cas, retrouvé la solution injectée. Les valeurs d'effet quadrupolaire sont telles que $|E_Q| \sqrt{1 + \eta^2/3}$ est constant. Les domaines de paramètres indiqués sont tels que les valeurs limites se correspondent. Ainsi, pour huit raies, la limite $\eta^* = 0.5$ correspond à $E_Q^* = 4.4375 \text{ mm/s}$, $\theta^* = 28,4^\circ$ etc... Dans les cas où le domaine de η atteint la valeur 1, il existe pour $\eta = 1$ une solution identique avec un effet quadrupolaire opposé. En effet si $\eta = 1$, les composantes du tenseur gradient de champ électrique sont telles que $V_{XX} = 0$, $V_{ZZ} = -V_{YY}$. Le signe de l'effet quadrupolaire est, par convention, celui de V_{ZZ} . Si nous choisissons un nouveau système d'axes en échangeant les axes OY et OZ (*figure II-6*), le tenseur gradient de champ électrique de champ électrique $\bar{\bar{E}}$ devient : $\bar{\bar{E}}' = A \bar{\bar{E}} A^{-1}$,

où A est la matrice de passage qui donne les nouveaux vecteurs de base en fonction des anciens :

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

et

$$\bar{\bar{E}}' = \begin{pmatrix} V_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & V_{ZZ} & 0 \\ 0 & 0 & V_{YY} \end{pmatrix}$$

Il vient donc $V_{X'X'} = V_{XX} = 0$, $V_{Y'Y'} = V_{ZZ}$ et $V_{Z'Z'} = V_{YY} = -V_{ZZ}$, ce qui montre qu'il faut changer le signe de l'effet quadrupolaire. Les angles θ' et ϕ' sont déterminés par

$$\text{tg } \phi' = \frac{\cotg \theta}{\cos \phi} \quad \text{et} \quad \cos \theta' = -\sin \theta \sin \phi$$

Ceci peut entraîner l'existence d'une solution parasite. Supposons $E_Q > 0$ mais que le domaine de η atteint la valeur 1. Dans ce cas, même si $\cos^2 \phi > 1$ en dehors de $\eta = 1$ (comme ϕ n'est pas défini pour $\eta = 0$) on trouvera une solution $E_Q < 0$, $\eta = 0$. Dans ce dernier cas, il est bon de s'assurer que $\cos^2 \phi$

a un sens pour η très proche de zéro. Sinon , il faut exclure cette solution. C'est le cas pour l'exemple du tableau (II-2) correspondant à six raies et quatre transitions complètes.

Le cas de 6 raies et 2 transitions complètes correspond à une situation fréquente où les deux raies manquantes ont une intensité trop faible pour être observées.

Nous disposons, enfin, de programmes permettant de construire un spectre théorique constitué par la superposition d'un nombre quelconque de sites ayant des paramètres quelconques, pour le cas de monocristaux et de polycristaux constitués de grains orientés au hasard. Les méthodes de recherche directe, que nous avons utilisées (méthode de pas à pas, recherche de Fibonacci) en vue d'obtenir un programme de dépouillement de raies de frottement intérieur ont été appliquées par C.Le Corre (11) au dépouillement des spectres Mössbauer de Fe_{1-x}O .

TABLEAU (II-2)

Nombre de raies apparentes	Nombre de transi- tions complètes	H KOe	H * KOe	IS mm/s	IS* mm/s	E _Q mm/s	E _Q * mm/s
8	4	214	213.996	0.29	0.29	4	4.4375 à 4
7	4	45	44.96	0.45	0.45	1.8	2.0697 à 1.8003
6	4	20	19.86	0.45	0.45	- 1.8	- 1.8 à - 1.5593
(5) RbFe F ₃ à 4°K	2	250	250	1.20	1.20	3	2.9998 à 2.5979
							- 2.8168 à - 2.5979
5	4	25	25	0.45	0.45	- 1.8	-
Nombre de raies apparentes	Nombre de transi- tions complètes	η	η^*	θ°	$\theta^{*\circ}$	ϕ°	$\phi^{*\circ}$
8	4	1	0.5 à 1	20	28.4 à 20	60	4.26 à 60
7	4	1	0.16 à 1	90	72.3 à 90	35	0 à 35.16
6	4	0	0 à 1	55	54.3 à 54.1	0	0 à 46.7 **
6	2	0	0 à 1	42	42 à 37.3	0	0 à 56.1 **
					59.5 à 59.8	0	90 à 67
5	4	0	-	90	-	0	-

** Les valeurs $\phi^* = 0$ correspondent à une valeur de η^* très faible. Pour $\eta^* = 0$, ϕ^* est indéterminé.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- (1) B.L. Van der WAERDEN *"Statistique Mathématique" (1967) p. 127*
Ed. Dunod
- (2) J. FOCT *Thèse, Nancy (1973)*
- (3) C. MAX *D.E.A., Nancy (1973)*
- (4) J.P. SENATEUR, A. ROUAULT ,
P. L'HERITIER, D. BOURSIER,
Mme KRUMBUGEL-NYLUND, R. FRUCHART *"IV International Conference on Solid
Compounds of transition elements"*
Genève, avril 1973
- (5) G.R. HOY, S. CHANDRA *J. Chem.Phys. 47 n°3, (1967) 961*
- (6) P.G.L. WILLIAMS, G.M. BANCROFT *Chem. Phys. Letters 3, n°2 (1969) 110*
- (7) W. KUNDIG *Nucl. Instrum. Methods 48 (1967) 219*
- (8) H.N. OK, J.G. MULLEN *Phys. Rev. 168, n° 3 (1968) 563*
- (9) S.V. KARYAGIN *Soviet. Phys. Solid. State 8, 2, (1966) 391*
- (10) F. GRANDJEAN *Thèse, Université de Liège, (1973)*
- (11) L. DABROWSKI, J. PIEKOSZEWSKI,
J. SUWAŁSKI *Nucl. Instr. and Methods 91 (1971) 93*
- (12) C. LE CORRE *Thèse, Nancy (1973)*
- (13) P.A. FLINN *Communication personnelle.*

*"Je ne voudrais pas te tromper même au nom de ma vérité.
Ce qui est vrai pour moi ne l'est pas forcément pour toi"*

Glenmor (Sables et Dunes)

CHAPITRE III

CONTRIBUTION DE L'EFFET MOSSBAUER A L'ETUDE DE LA FORMATION ET DE L'EVOLUTION DE COMPOSES INTERMETALLIQUES.

La finesse et la sélectivité de l'effet Mössbauer rendent cette méthode particulièrement apte à l'étude des mécanismes de précipitation intervenant dans les aciers, ainsi qu'à l'étude des composés formés au cours de ces transformations. L'utilisation du seul effet Mössbauer ne permet pas de rendre compte complètement des phénomènes complexes se produisant dans ces matériaux. L'ensemble des méthodes, plus classiques en métallurgie, telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique, les essais de dureté et de dilatométrie, apportent une moisson abondante de résultats parfois suffisants à une bonne interprétation des phénomènes.

Nous avons cherché à appliquer l'effet Mössbauer à deux grands types d'études pour lesquelles il se révélait un complément indispensable des autres méthodes.

Dans le cas d'aciers ne contenant pas de carbone, du type maraging, un élément durcissant en faible teneur, tel que le molybdène, est responsable de l'amélioration des propriétés mécaniques. L'effet Mössbauer apporte, pour une mise en oeuvre simple, des renseignements sur les réarrangements atomiques initiaux. Ces derniers sont plus difficiles à atteindre par diffraction ou diffusion des rayons X en raison des faibles teneurs en éléments durcissants. Par contre, l'effet Mössbauer permet de suivre la mise en amas des atomes de molybdène et la formation de préprécipités ainsi que la cinétique de précipitation. De plus, il apporte des renseignements sur le phénomène de précipitation cohérente observé, dans certaines conditions, à basse température, et complète ainsi les mesures de paramètres, de dilatométrie et les observations au microscope électronique.

Dans le cas d'aciers riches en carbone, il apparaît par revenu de martensite, du carbure epsilon qui se transforme à son tour et donne finalement de la cémentite. L'analogie structurale des carbures formés intermédiairement a conduit à des modèles controversés. L'application de l'effet Mössbauer nous permet, pour la première fois, de proposer un modèle intermédiaire entre ceux qui ont déjà été avancés. Ce modèle rend compte de l'ensemble des observations.

III.1 - ETUDE DES TRANSFORMATIONS STRUCTURALES D'ACIERS DE TYPE MARAGING

Les alliages de type "maraging" acquièrent, par des traitements de vieillissement de la martensite, un ensemble de propriétés mécaniques intéressantes pour leurs applications. Ils contiennent essentiellement du fer, du nickel, du cobalt et un élément durcissant tel le molybdène ou le titane en faible teneur. Ils ont donné lieu à de nombreuses études relatives aux cinétiques de vieillissement ainsi qu'à la nature, encore controversée, des précipités formés au cours de ces traitements. Par contre, les phénomènes de préprécipitation ont été peu étudiés car ils exigent des techniques sensibles à des préprécipités de faible taille. La spectrométrie Mössbauer (1), (2), (3) (4), (5), est particulièrement bien adaptée à ce type d'étude et permet de suivre les phénomènes se produisant au cours du revenu de telles martensites.

L'étude entreprise, en collaboration avec R. Courrier (2) et Ph. Maitrepierre de l'I.R.S.I.D., a porté essentiellement sur des alliages ternaires Fe-Ni-Mo. Ces alliages sont particulièrement bien adaptés aux études par spectrométrie Mössbauer car l'effet du nickel est d'élargir les raies sans faire apparaître de sites bien démarqués. Aussi, l'influence du molybdène, qui entraîne l'existence de satellites bien séparés, peut-elle être étudiée avec plus de facilité. Ceci n'est pas le cas d'alliages du type Fe- 10 Mn - 8Co - 6 Mo (4).

Nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus sur les alliages binaires Fe-Ni et Fe-Mo, puis l'étude du vieillissement d'alliages ternaires. Nous insisterons tout particulièrement sur les phénomènes se produisant pour des temps très courts de vieillissement. Nous étudierons ensuite les cinétiques de précipitation, ainsi que la nature des précipités formés. Enfin, nous présenterons des preuves expérimentales supplémentaires de la précipitation cohérente qui se produit, dans certaines conditions, à basse température (6)..

Les alliages sont préparés à partir de fer électrolytique, de nickel électrolytique et de molybdène à 99,98 %. Ils sont élaborés dans un four à arc, à sole de cuivre refroidie, puis homogénéisés sous 10^{-5} torr à 1150°C pendant 30 heures. Ils sont alors refroidis lentement à une vitesse de l'ordre de 150°C/h. Les alliages sont ensuite austénitisés à des températures voisines de 850°C puis trempés dans l'eau à 20°C. Les traitements de vieillissement sont effectués en ampoules scellées puis interrompus par trempe dans l'eau.

Les échantillons, utilisés en spectrométrie Mössbauer, sont des feuilles métalliques amincies électrolytiquement jusqu'à une épaisseur de l'ordre de 25 à 30 μm dans un bain contenant 5 % d'acide perchlorique et 95 % d'éther monobutylique de l'éthylène glycol.

III.1.1 - Etude des alliages binaires Fe-Ni et Fe-Mo

III.1.1.1 - Alliage binaires $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$: $0 \leq x \leq 0,25$

Les champs hyperfins au noyau de l'atome de fer⁵⁷ ont été étudiés dans les alliages cubiques centrés Fe-Ni par spectrométrie Mössbauer et résonance magnétique nucléaire (7), (8), (9). Johnson et coll. (7) ont observé un maximum de champ relativement plat autour de 20 % de nickel et un élargissement de raies inférieur à 1,3 fois la largeur du fer pur. Ils ne donnent aucune valeur numérique de champs internes dans leur article. Ils observent en outre une différence de déplacement isomérique de - 0,12 mm/s

entre la raie de l'austénite cubique à faces centrées et le centre du spectre de la martensite cubique centrée. Les deux autres études citées concernent des alliages à faible teneur en nickel (entre 0,1 % et 1,5 % (8) et 1,5 %, 3 %, 5 % (9)). Mendis et Anderson (8) obtiennent les valeurs des variations relatives de champ interne par rapport au fer métallique $\Delta H_i / H_{Fe}$ dues à un atome d'impureté situé dans la ième couche voisine d'un atome de fer (Tableau III-1).

Tableau III-1

i	1	2	3	4	5
$\frac{\Delta H_i}{H_{Fe}}$ (8)	0.0163	0.0163	0.0163	0.0025	- 0.0030
ΔH_i KOe (9)	9.4 (± 0.3)	7 (± 1)			

Vincze et Campbell (9) ont analysé leurs spectres en supposant :

- que les atomes de nickel sont distribués au hasard
- que le déplacement isomérique et le champ interne d'un atome de fer entouré de n atomes premiers voisins et de m atomes k^{ièmes} voisins est donné par :

$$IS(n, m) : IS_O = n \Delta I_l + m \Delta I_k \quad (III-1)$$

$$H(n, m) = H_O + n \Delta H_l + m \Delta H_k$$

H_O et IS_O contiennent les effets des satellites non résolus et dépendent de la concentration. Ces auteurs obtiennent alors les valeurs figurant au tableau (III-1) ainsi que les valeurs :

$$\frac{d\overline{IS}}{dx} = (0.23 \pm 0.02) \text{ mm/s} \quad \frac{dH_o}{dx} = 40 \pm 5 \text{ KOe} \quad \frac{d\overline{H}}{dx} = 160 \pm 10 \text{ KOe}$$

où $\overline{IS}$ et $\overline{H}$ représentent les valeurs moyennes du déplacement isomérique et du champ interne. Ils notent enfin un élargissement asymétrique des raies qui n'est pas signalé par Johnson. Comme nous étudions des alliages concentrés en nickel, nous avons réalisé les spectres d'alliages cubiques centrés contenant de 0 à 25 % de nickel. Les spectres (III-1) se présentent sous la forme d'un ensemble de six raies élargies de manière dissymétrique. Nous avons calculé ces spectres en supposant qu'ils possèdent seulement six raies. Cette analyse est moins fine que celle de Vincze mais elle nous libère de l'hypothèse d'une répartition aléatoire des atomes de nickel. Nous obtenons alors une valeur de champ moyen H^* différente et plus faible que $\overline{H}$. Cette valeur est néanmoins d'autant plus proche de $\overline{H}$ que la distribution de champs internes est peu dispersée. En outre, cette analyse a été effectuée de la même façon que pour les aciers maraging et permet d'effectuer une comparaison. Nous avons ajusté les variations $H^*(x)$ et $IS^*(x)$ à l'aide d'un polynôme du second degré (figure III-2).

Nous obtenons :

$$\begin{aligned} H^*(x) &= 331 + 127x - 346 x^2 \quad (\text{KOe}) \\ (III-2) \quad IS^*(x) &= 0.255x - 0.333 x^2 \end{aligned}$$

Ceci conduit à une valeur de champ maximale de 343 KOe pour $x = 0.18$, en bon accord avec Johnson (7). Nous pouvons comparer nos résultats à ceux de Mendis et al. (8) et de Vincze et al. (9) en considérant les faibles valeurs de x . Faisant l'hypothèse que les atomes sont distribués de façon aléatoire, il vient

$$(III-3) \quad \overline{H} = H_{Fe} \left(1 + \sum_i n_i x \frac{\Delta H_i}{H_{Fe}} \right)$$

où n_i est la coordination de la i ème couche. Les valeurs de Mendis conduisent à

$$\overline{H} = 331 + 152 x$$

(ou $140x$ avec trois couches seulement) alors que celles de Vincze et al. conduisent

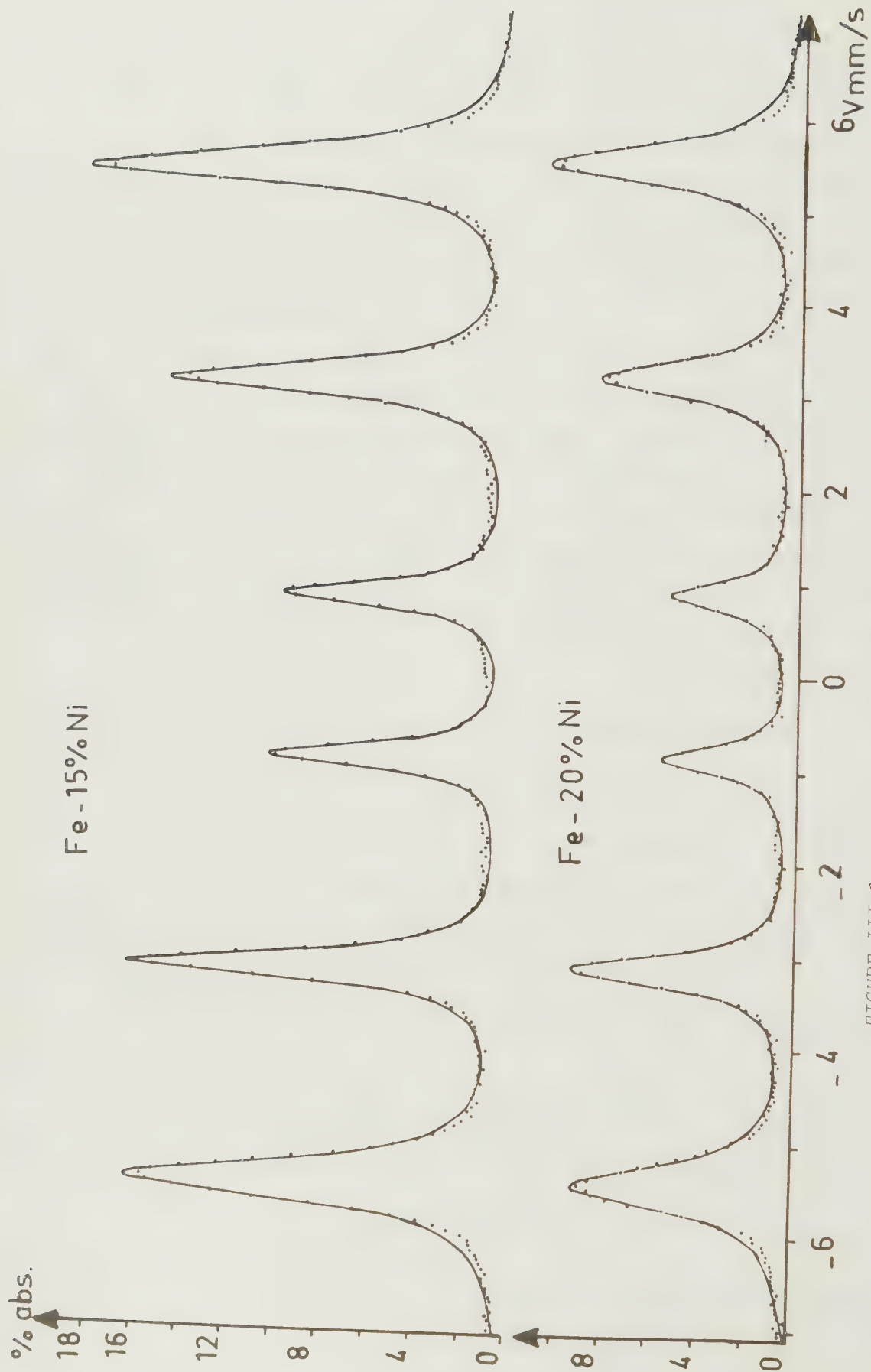


FIGURE III-1

Spectres Mössbauer, à température ambiante, d'alliages cubiques centrés $Fe_{1-x}Ni_x$.

au même résultat $\bar{H} = H_{Fe} + 40 x + 112 x = 331 + 152 x$. Nous obtenons une valeur inférieure en raison de l'ajustement que nous avons effectué. Notre valeur $\frac{dIS^*(x)}{dx} = 0,26 \text{ mm/s}$ est en bon accord avec celle de Vincze. Enfin, notre échantillon à 25 % de nickel contenait environ 3 % d'austénite paramagnétique dont le déplacement isomérique par rapport au fer métallique est $- 0,07 \pm 0,01 \text{ mm/s}$, ce qui conduit à une différence de $(- 0,11 \pm 0,02) \text{ mm/s}$ par rapport à la martensite cubique centrée, en bon accord avec Johnson (7). La figure (III-2) représente les variations des rapports Γ_1/Γ_6 et Γ_5/Γ_2 des largeurs corrigées de l'effet d'épaisseur, pour des températures d'austénitisation de 800 et 1000°C.

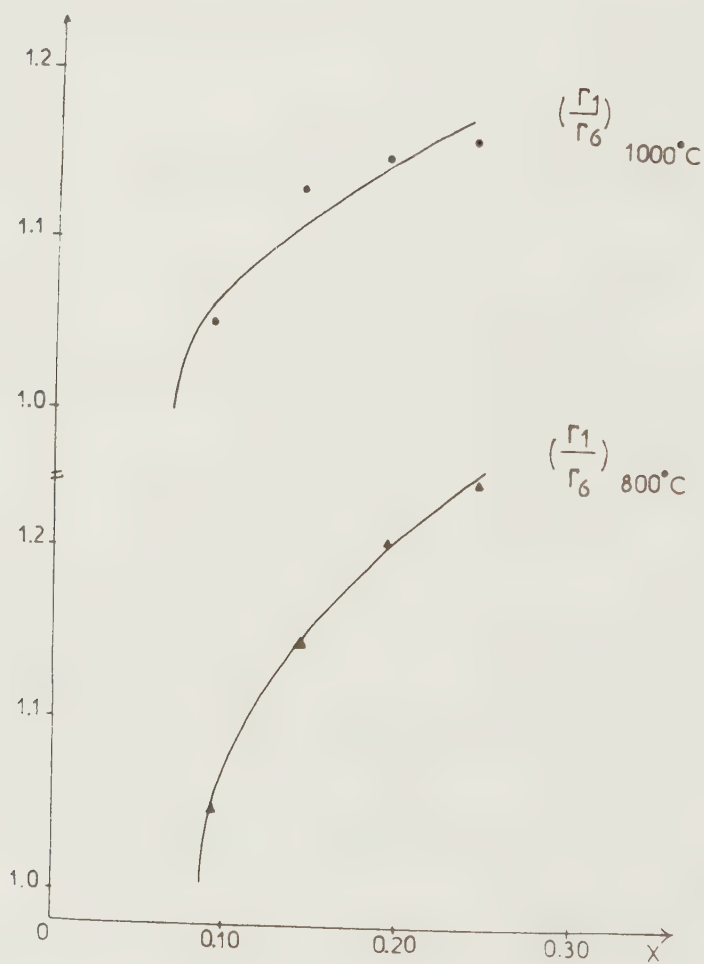
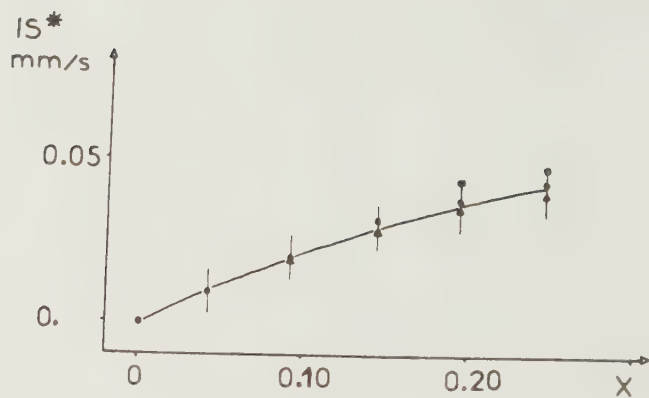
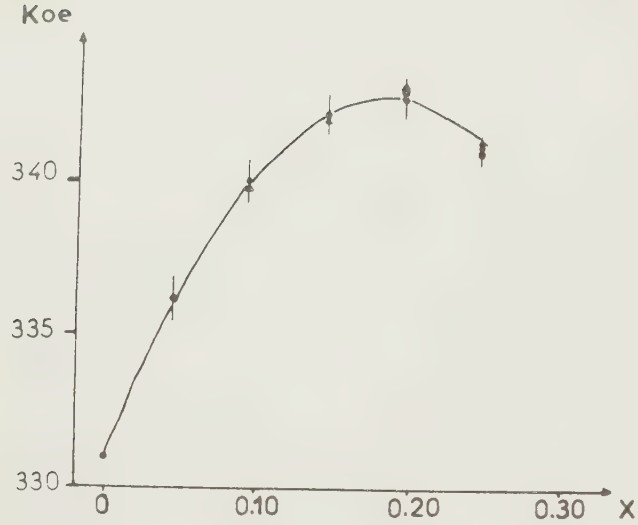
Les rapports Γ_5/Γ_2 des largeurs corrigées se représentent assez bien par une variation parabolique :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Gamma_5}{\Gamma_2}\right)_{800^\circ\text{C}} &= 1 + 0,42 \sqrt{x} \\ \text{(III-4)} \quad \left(\frac{\Gamma_5}{\Gamma_2}\right)_{1000^\circ\text{C}} &= 1 + 0,41 \sqrt{x} \end{aligned}$$

Une telle variation peut être envisagée pour Γ_1/Γ_6 mais elle oblige à décaler l'origine des concentrations :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Gamma_1}{\Gamma_6}\right)_{800^\circ\text{C}} &= 1 + 0,60 \sqrt{x - 0,09} \\ \text{(III-5)} \quad \left(\frac{\Gamma_1}{\Gamma_6}\right)_{1000^\circ\text{C}} &= 1 + 0,37 \sqrt{x - 0,08} \end{aligned}$$

Ces relations sont données de façon indicative pour condenser les dissymétries observées. Les rapports Γ_5/Γ_2 sont sensiblement identiques dans les deux cas alors que le rapport $(\Gamma_1/\Gamma_6)_{800^\circ\text{C}}$ est supérieur à $(\Gamma_1/\Gamma_6)_{1000^\circ\text{C}}$. Ces écarts sont confirmés par deux spectres correspondant à $\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$ et $\text{Fe}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}$ austénitisés à 610°C.



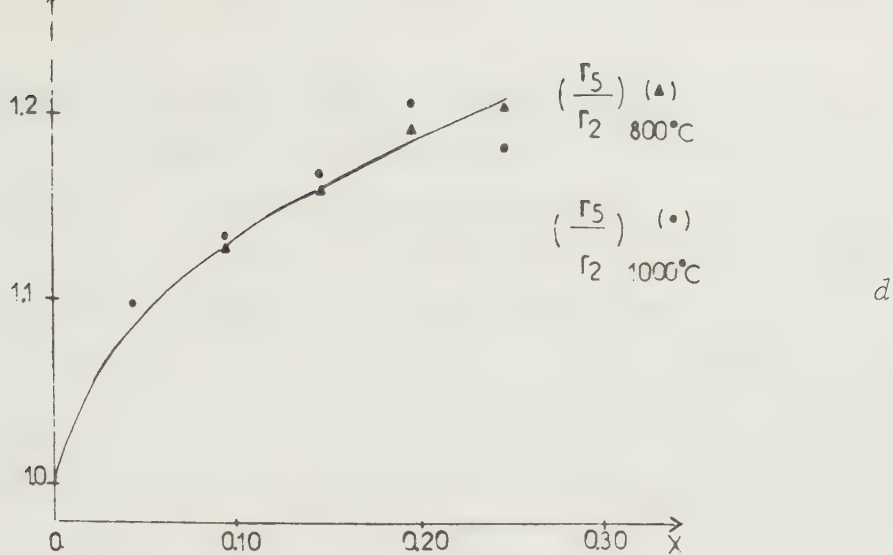


FIGURE III-2

Alliages cubiques centrés ($\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$) $0 \leq x \leq 0.25$

- a) Variation de $H^*(x)$ en fonction de la concentration
- b) Variation de $IS^*(x)$ en fonction de la concentration
- c) Variation de (Γ_1/Γ_6) 800°C et (Γ_1/Γ_6) 1000°C
- d) Variation de (Γ_5/Γ_2) 800°C et (Γ_5/Γ_2) 1000°C

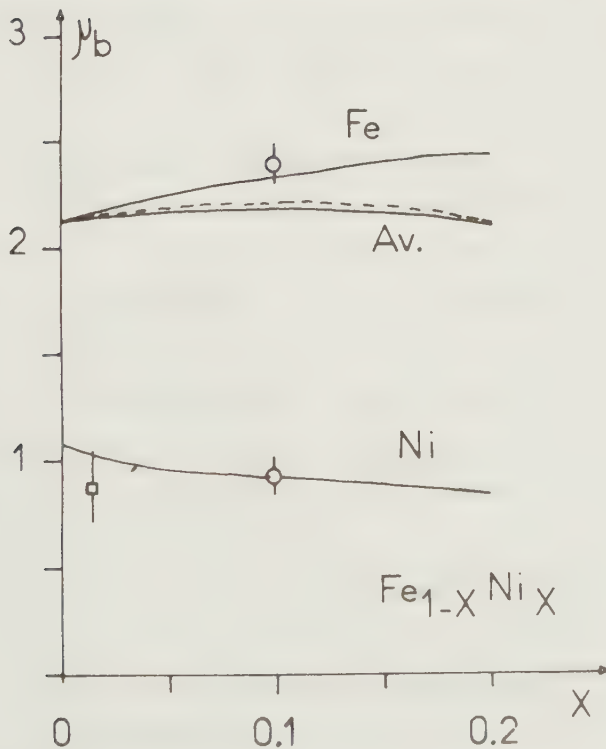


FIGURE III-3

Moments magnétiques des atomes de fer et de nickel et moment magnétique moyen (courbes en trait plein) calculés par Kanamori et Hasegawa (13). La courbe en pointillés représente le moment magnétique moyen expérimental. Les points représentent les résultats des mesures de diffraction neutronique.

Les valeurs moyennes des largeurs corrigées varient de façon approximativement linéaire avec la concentration en nickel :

$$\overline{\Gamma}_{16} = 0.256 + 1.143 \times \text{ mm/s} \quad (\text{III-6})$$

$$\overline{\Gamma}_{25} = 0.251 + 0.64 \times \text{ mm/s}$$

où $\overline{\Gamma}_{16}$ et $\overline{\Gamma}_{25}$ sont les largeurs moyennes des raies 1 et 6 et 2 et 5. Le rapport des pentes de ces deux droites vaut 1,79 en très bon accord avec le rapport des coefficients qui fixent les positions des raies 1,6 et 2,5, dans le cas du fer⁵⁷ qui vaut 1,73.

Les paramètres (10) de réseau de ces alliages présentent un maximum situé autour de la valeur $x = 0.15$. Le moment magnétique moyen (11), (12) présente une variation similaire avec un maximum de $2,28 \mu_B$ pour x de l'ordre de 0,08 ; la courbe de variation du moment est relativement plate entre $x = 0,06$ et $x = 0,10$. Il est possible de rendre compte de la forme parabolique de $H^*(x)$ en utilisant une relation semi-empirique liant le champ moyen aux moments magnétiques et les calculs théoriques effectués par Hasegawa et Kanamori (13) à l'aide de l'approximation du potentiel cohérent.

Le champ hyperfin est obtenu dans de nombreux cas (14), (15), (16), (17), (18) par la relation (III-7) :

$$H = a \mu_{Fe} + b \bar{\mu} \quad (\text{III-7})$$

La constante a est la constante de champ hyperfin du moment local μ_{Fe} qui résulte de la polarisation de coeur des électrons 1s, 2s, 3s et du terme de contact provenant de l'hybridation s - d. Le second terme est lié à la polarisation des électrons de conduction 4s perturbés par la présence des atomes de soluté. L'approximation du potentiel cohérent a été appliquée par Hasegawa et Kanamori (19) aux alliages ferromagnétiques. Cette théorie traite d'alliages désordonnés $A_{1-x}B_x$ et remplace le potentiel réel par un potentiel effectif $\Sigma(x) = (1-x) V_A + x V_B$. Ceci revient à placer l'atome A ou l'atome B dans un milieu constitué d'atomes $(1-x)A$ et $x B$. Kanamori traite les alliages

ferromagnétiques fictifs en ajoutant à l'Hamiltonien un terme qui tient compte des interactions de Coulomb. Il obtient ainsi les moments magnétiques moyens des deux atomes A et B. Partant alors de formes de bandes schématiques choisies de façon raisonnable, il obtient un bon accord avec les mesures de chaleur spécifique électronique et de moment magnétique moyen pour les alliages cubiques centrés Fe-Ni (13). Pour $0 \leq x \leq 0.2$, le moment magnétique moyen des atomes de fer croît et celui des atomes de nickel décroît, en bon accord avec les résultats de la diffraction neutronique. Si nous supposons que ces variations sont linéaires, ce qui constitue une très bonne approximation des courbes calculées (*figure III-3*), nous obtenons

$$\begin{cases} \mu_{Fe}(x) = 2.2 + 2x \\ \mu_{Ni}(x) = 1.1 - 1.4x \end{cases} \quad (\text{III-8})$$

Ces relations conduisent à $\bar{\mu}$ maximal de $2,26 \mu_B$ pour $x = 0.13$ et donnent une courbe $\bar{\mu}(x)$ située légèrement au-dessous de la courbe expérimentale. Il suffit alors de prendre a de l'ordre de $50 \text{ KOe}/\mu_B$ et b de l'ordre de $100 \text{ KOe}/\mu_B$ pour obtenir $H = 330 + 190x - 340x^2$. Ce modèle est très grossier mais les valeurs de a sont en accord avec celles qu'ont données Vincze et Campbell (9) (entre 50 et $70 \text{ KOe}/\mu_B$ pour le fer) Guimaraës (20) prend $a = 50 \text{ KOe}/\mu_B$. Enfin cette valeur est analogue à celles que nous trouvons au chapitre IV pour les bérylliures de fer. Ce modèle donne une explication qualitative de la variation observée. Il faudrait connaître la distorsion des densités de spin due aux atomes de soluté pour effectuer une meilleure comparaison.

L'augmentation du déplacement isomérique est liée à celle du nombre d'électrons 3d due à la substitution du fer par le nickel. Le fait que l'allure de $IS^*(x)$ soit très différente de celle de $H^*(x)$ résulte de ce que $IS^*(x)$ est sensible au nombre total d'électrons 3d alors que $H^*(x)$ l'est au nombre d'électrons 3d de chaque spin. L'explication détaillée des élargissements asymétriques des raies exige une analyse combinée des distributions de champs internes, déplacements isomériques, effets quadrupolaires, qui n'est pas actuellement envisageable.

III.1.1.2 - Alliages binaires $\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x$

Des alliages binaires Fe-Mo contenant de 1 à 6 at. % de molybdène ont été étudiés par effet Mössbauer par Marcus et coll. (1), (21), (22), par diffusion des rayons X à 550°C sur monocristaux d'un alliage à 6,1 at.% de molybdène, par Ericsson et coll. (23), par résistivité et microscopie électronique sur un alliage à 12 at.% de molybdène (24) par Wilkes et coll.

Vincze et Campbell obtiennent, avec 1 at.% de molybdène :

(III-9)	$\Delta IS_1 = - 0.035 \pm 0.005 \text{ mm/s}$	$\Delta IS_2 = - 0.003 \pm 0.007 \text{ mm/s}$
	$\frac{dIS_o}{dx} = 0.20 \pm 0.01 \text{ mm/s}$	$\frac{d\bar{IS}}{dx} = - 0.10 \pm 0.04 \text{ mm/s}$
	$\Delta H_1 = - 38.7 \pm 0.5 \text{ KOe}$	$\Delta H_2 = - 31.6 \pm 0.7 \text{ KOe}$
	$\frac{dH_o}{dx} = 120 \pm 10 \text{ KOe}$	$\frac{d\bar{H}}{dx} = - 380 \pm 15 \text{ KOe}$

La raie satellite observée est attribuée à l'influence des atomes de molybdène sur la première couche de voisins. L'élargissement de cette raie provient de la contribution de la deuxième couche. La largeur de la raie principale est la même que celle que l'on obtient avec du fer métallique. Ces résultats diffèrent de ceux de Marcus et Schwartz qui ont supposé $\Delta H_1 = \Delta H_2$ et $\Delta IS_1 = \Delta IS_2$. Ces derniers ont étudié la précipitation dans des alliages fer-molybdène contenant 2,5 et 6 at.% Mo à 550 et 650°C. On note, sur leurs spectres, la présence de trois ensembles de six raies caractérisés par les paramètres figurant dans le tableau (III-2) où H_1 , H_2 , H_3 , IS_1 , IS_2 , IS_3 sont les valeurs respectives du champ magnétique interne et du déplacement isomérique correspondant aux trois sites. Le rapport Γ_2/Γ_1 des valeurs moyennes des largeurs à mi-hauteur des pics relatifs aux sites 1 et 2 souligne l'élargissement noté par Marcus (21) et que nous retrouverons dans les aciers maraging. Ces auteurs ont obtenu les paramètres hyperfins des

TABLEAU (III-2)

	H ₁ K0e	H ₂ K0e	H ₃ K0e	$\frac{H_1-H_2}{H_1}$	$\frac{H_1-H_3}{H_1}$	IS ₁ mm/s	IS ₂ mm/s	IS ₃ mm/s	$\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}$
Fe-2,5 % Mo	331 ± 1	294 ± 1		0.112		0	- 0.03 ± 0.02		
Fe - 6 % Mo	335 ± 1	296 ± 1	255 ± 2	0.117	0.236	0.01 ± 0.005	- 0.02 ± 0.01	- 0.05 ± 0.02	1.53

composés intermétalliques paramagnétiques Fe₂Mo et Fe₃Mo₂ à la température ambiante (tableau III-3)

TABLEAU (III-3)

IS mm/s	E _Q mm/s
Fe ₃ Mo ₂ - 0.267 ± 0.008	0.270 ± 0.007
Fe ₂ Mo - 0.260 ± 0.005	0.225 ± 0.005

Ils ont enfin étudié la cinétique de précipitation à 550 et 650°C pour l'alliage à 6 at.% de Mo et ont trouvé un exposant n = 1,3 à la loi :

$$1 - X(t) = \exp \{ - (kt)^n \}$$

où X(t) représente le degré d'avancement de la réaction qui s'exprime par le rapport de la proportion de fer dans Fe₂Mo au temps t à la proportion au temps infini ; k est un terme activé thermiquement constant à une température donnée. Il est à noter que le précipité n'apparaît clairement sur les spectres obtenus à 650°C qu'après 5 heures de revenu.

Marcus et coll. ont interprété les trois sites de la façon suivante :

- Le site 1 serait dû aux atomes de fer ne possédant pas d'atome de molybdène dans les deux premières couches de voisins (14 atomes)

- Les sites 2 et 3 seraient dus aux atomes de fer possédant respectivement un et deux atomes de molybdène premiers ou seconds voisins.

Cette interprétation a été contestée par Ericsson et coll. (23).

A partir de 13 coefficients d'ordre à courte distance, ce qui semble très exagéré (25), ils ont simulé la distribution des atomes dans l'alliage et en ont déduit qu'il faut faire intervenir trois couches de premiers voisins au lieu de deux. Ils ont déterminé les populations p_1 , p_2 , p_3 attribuées à 0 Mo dans les 3 premières couches, 1 Mo ou 2 Mo (sur deux couches différentes), 2 Mo dans la première, la deuxième ou la troisième couche. La somme $p_1 + p_2 + p_3$ vaut alors 0,8. Les trois populations sont ensuite normalisées de telle façon que $p'_1 + p'_2 + p'_3$ valent 1. Elles se comparent alors aux résultats de Marcus et coll. (21)

$$(IV-10) \quad \left\{ \begin{array}{ll} p'_1 = 0.36 & p'_1 \text{ exp.} = 0.384 \\ p'_2 = 0.55 & p'_2 \text{ exp.} = 0.561 \\ p'_3 = 0.09 & p'_3 \text{ exp.} = 0.055 \end{array} \right.$$

On peut se demander si cette interprétation est correcte car elle laisse dans l'ombre 20 % des atomes de fer. Les résultats obtenus soulignent cependant la tendance à la mise en amas des atomes de molybdène après un recuit de 5 heures à 550°C.

L'alliage à 12 at. % de Mo étudié par microscopie électronique et résistivité est trempé depuis 1300°C dans l'eau à 0°C (24). Il ne présente pas de modification de structure pour des températures de vieillissement inférieures à 500°C et pour des temps inférieurs à 30 heures à 500°C. La résistivité montre la formation d'amas de molybdène dans les premiers stades. La microscopie électronique montre que ces amas ne croissent pas en zones de Guinier-Preston visibles. Des boucles et des hélices se forment en même temps que cesse la croissance des amas. Ceci indique que les amas peuvent retenir des lacunes pendant de longues durées et implique une énergie de liaison lacune-amas élevée. Les auteurs proposent alors le mécanisme suivant : les amas croissent par addition de complexes

soluté-lacune, créant ainsi un champ de déformation qui peut éventuellement repousser d'autres lacunes. La croissance cesse alors dans le plan du disque et comme l'énergie de déformation empêche son épaissement, la croissance cesse. L'énergie d'activation observée au cours du processus de mise en amas est de 30 Kcal/mole. Cet alliage est un exemple de l'effet du facteur de taille sur l'inhibition de la croissance des zones à partir d'amas formés initialement. Les amas disparaissent ensuite et il se forme Fe_2Mo .

III.1.2 - Etude des alliages ternaires Fe-Ni-Mo et quaternaires Fe-Ni-Co-Mo

Les alliages étudiés ont pour composition :

- (1) Fe 0,78 - Ni 0,19 - Mo 0,03
- (2) Fe 0,778- Ni 0,186- Mo 0,036
- (3) Fe 0,816- Ni 0,122- Mo 0,062
- (4) Fe 0,825- Ni 0,101- Mo 0,074

ainsi qu'un alliage quaternaire (5) Fe 0,714 - Ni 0,173 - Co 0,084 - Mo 0,029. Les alliages les plus riches en molybdène ont une teneur inférieure en nickel pour permettre d'obtenir une structure martensitique à l'état trempé (26).

Ces alliages ont été vieillis, à différentes températures, dans le domaine de 350 à 550°C. Nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus sur les échantillons bruts de trempe puis sur les alliages ayant subi les premiers stades de revenu. Nous étudierons ensuite la cinétique de précipitation. Enfin, nous montrerons comment on peut mettre en évidence dans certains alliages la précipitation homogène cohérente, à basse température.

III.1.2.1 - Alliages bruts de trempe

Le tableau (III-4) donne les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer sur les 4 alliages ternaires et sur deux alliages binaires (21).

H_i représente le champ hyperfin, IS_i le déplacement isomérique, Γ_i la largeur à mi-hauteur, et p_i la population du site de fer subissant l'influence de i atomes de molybdène proches voisins. Les valeurs indiquées pour les alliages 1 et 2 correspondent à diverses températures d'austénitisation. On trouve, comme dans les alliages binaires Fe-Ni, un élargissement Γ_0 d'autant plus important que la teneur en nickel est plus élevée ainsi qu'une largeur Γ_1 très supérieure à Γ_0 en accord avec Marcus (21). Cependant Γ_2 est beaucoup plus faible que Γ_1 . Ceci peut être dû, en partie, au fait que l'épaisseur effective du pic 2 est plus faible que celle du pic 1.

Les tableaux (III-5) et (III-6) présentent les populations obtenues, dans l'hypothèse d'une répartition aléatoire des atomes de nickel et de molybdène. Elles se rapportent respectivement aux deux et aux trois premières couches de voisins.

Nous avons normalisé les populations p_0 , p_1 , p_2 de façon à comparer leurs valeurs aux valeurs expérimentales correspondantes. Si nous admettons que deux couches interviennent, nous constatons que p_0 expérimental est toujours inférieur à p_0 calculé alors que p_1 expérimental est nettement supérieur à p_1 calculé. Quant à p_2 il est négligeable devant p_2 calculé. Nous négligeons seulement 8 % des atomes de fer dans le cas le plus défavorable. Si nous acceptons cette hypothèse, il faudrait que les atomes de molybdène se repoussent de façon à diminuer p_0 calculé, à augmenter p_1 calculé et à diminuer p_2 . Ceci est contredit par toutes les expériences menées sur ces alliages (microscopie électronique, résistivité, calorimétrie (27), diffusion des rayons X aux petits angles (28)) ainsi que par les résultats que nous avons obtenus au cours des premiers stades de revenu et au cours de la précipitation homogène cohérente. Ceci nous contraint à considérer le cas de trois couches. Alors p_0 expérimental est toujours supérieur au p_0 calculé et p_1 expérimental toujours supérieur à la valeur de p_1 calculée. La population p_2 reste encore très nettement inférieure à celle que donne le calcul. En outre si nous faisons intervenir p_0 , p_1 , p_2 seuls, nous sommes amené au pire à négliger 30 % des atomes de fer. Ce dernier fait est inacceptable. Si nous supposons alors que les atomes de Mo ont tendance à se mettre en amas dans les alliages bruts

de trempe, nous sommes amené à augmenter p_0 calculé, à modifier p_1 et p_2 calculé ce qui va dans le sens d'un accord avec l'expérience.

Nous avons simulé, sur ordinateur, la mise en amas d'atomes de molybdène (29). Notre programme traite un alliage binaire. Partant d'une distribution aléatoire d'atomes de molybdène, on déplace ces derniers jusqu'à obtenir une distribution correspondant à trois premiers coefficients d'ordre à courte distance fixés à l'avance. Des conditions cycliques sont imposées sur les faces du cristal. Le cristal étudié contenait 2000 atomes. Les paramètres d'ordre à courte distance α_r rendent compte des couples d'atomes se trouvant aux extrémités d'un vecteur $\vec{r}$ de translation du réseau.

$$(III-11) \quad \alpha_r = 1 - \frac{p_{Mo}}{C_{Fe}} = 1 - \frac{p_{Fe}}{C_{Mo}}$$

C_{Fe} et C_{Mo} sont les concentrations atomiques de Fe et Mo. p_{Mo} est la probabilité de trouver un atome de fer à la distance r d'un atome de molybdène et p_{Fe} celle de trouver un atome de molybdène à la distance r d'un atome de fer. Dans le cas d'une mise en amas, un atome de Mo tend en moyenne à s'entourer de plus d'atomes de même espèce que dans le cas d'une distribution aléatoire ; donc $p_{Mo} < C_{Fe}$, d'où $\alpha_r > 0$. Nous avons testé ce programme en prenant $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0$, ce qui correspond à une distribution aléatoire. Nous obtenons les valeurs $p(i, j, k)$ correspondant à i atomes de molybdène dans la première couche, j dans la seconde, k dans la troisième.

Nous poserons :

$$(III-12) \quad \begin{cases} p_0 = p(0, 0, 0) & p_1 = p(1, 0, 0) + p(0, 1, 0) + p(0, 0, 1) \\ p_{11} = p(1, 1, 0) + p(1, 0, 1) + p(0, 1, 1) \\ p_2 = p(2, 0, 0) + p(0, 2, 0) + p(0, 0, 2) \end{cases}$$

Nous avons également comparé ces résultats à ceux de Ericsson et coll. (23) qui ont utilisé un cristal de 16000 atomes, pour $\alpha_1 = 0,069$ $\alpha_2 = 0,043$ $\alpha_3 = 0,025$

TABLEAU (III-4)

Alliage n°	H _O Koe	H ₁ Koe	H ₂ Koe	IS _O mm/s	IS ₁ mm/s	IS ₂ mm/s	Γ _O mm/s	Γ ₁ mm/s	Γ ₂ mm/s	P _O	P ₁	P ₂
1	338 ± 1	298 ± 1		- 0.027 ± 0.009	- 0.033 ± 0.01		0.51 ± 0.02	0.94 ± 0.04		0.60 ± 0.03	0.40 0.44	
	338 ± 1	300 ± 1		0.028	- 0.037		0.54	0.97		0.56		
2	335 ± 1	294 ± 1		0.033 0.01	- 0.023 ± 0.01		0.53 ± 0.02	1.06 ± 0.04		0.43	0.57	
	335 ± 1	293 ± 1		0.032	- 0.021		0.55	1.06		0.44	0.56	
3	336 ± 1	294 ± 1	250 ± 3	0.028 ± 0.009	- 0.0 ± 0.01	- 0.024 ± 0.02	- 0.46 ± 0.02	0.90 ± 0.04	0.41 ± 0.05	0.32 ± 0.02	0.64 ± 0.02	0.04
4	337 ± 1	294 ± 1	244 ± 3	0.035 + 0.009	0 ± 0.01	- 0.031 ± 0.01	0.43 ± 0.02	0.94 ± 0.04	0.51 ± 0.04	0.28 ± 0.02	0.64 ± 0.02	
Fe _{0.975} Mo _{0.025} (52)	331 ± 1	294 ± 1		0	- 0.03 + 0.02							
Fe _{0.94} Mo _{0.06} (52)	335 ± 1	296 ± 1	255 ± 2	0.01 ± 0.005	- 0.02 ± 0.01	- 0.05 ± 0.02	0.38	0.58	-	0.384	0.561	0.055

TABLEAU (III-5)

Deux couches de premiers voisins

Teneur en molybdène	0.03	0.046	0.062	0.074
p_o	0.653	0.517	0.408	0.341
p_1	0.283	0.349	0.378	0.381
p_2	0.057	0.109	0.162	0.198
p_3	0.007	0.021	0.043	0.063
somme	1	0.996	0.991	0.983
$p = p_o + p_1 + p_2$	0.993	0.975	0.948	0.920
$p'_o = p_o / p$	0.658	0.530	0.430	0.370
$p'_1 = p_1 / p$	0.285	0.358	0.399	0.414
$p'_2 = p_2 / p$	0.057	0.112	0.171	0.215
p_o expérimental	0.58	0.43	0.32	0.28
p_1 expérimental	0.42	0.57	0.64	0.66

TABLEAU (III-6)

Trois couches de premiers voisins

Teneur en molybdène	0.03	0.046	0.062	0.074
p_o	0.453	0.294	0.189	0.135
p_1	0.364	0.369	0.325	0.282
p_2	0.141	0.222	0.269	0.281
p_3	0.035	0.086	0.142	0.180
somme	0.993	0.971	0.925	0.878
$p = p_o + p_1 + p_2$	0.958	0.885	0.783	0.698
$p'_o = p_o / p$	0.473	0.332	0.241	0.193
$p'_1 = p_1 / p$	0.380	0.417	0.415	0.404
$p'_2 = p_2 / p$	0.147	0.251	0.344	0.403
p_o expérimental	0.58	0.43	0.32	0.28
p_1 expérimental	0.42	0.57	0.64	0.66

TABLEAU (III-7)

		p_o	$p_1 + p_{11}$	p_2
Distribution aléatoire $Fe_{0.97} Mo_{0.03}$	Simulation	0.456	0.451	0.052
	Calcul	0.453	0.458	0.047
$Fe_{0.939} Mo_{0.061}$ Distribution correspondant à $\alpha_1 = 0.069$ $\alpha_2 = 0.043$ $\alpha_3 = 0.025$	Simulation	0.35	0.56	0.09
	Ericsson et coll. (23)	0.36	0.55	0.09

TABLEAU (III-8)

$Fe_{0.97} Mo_{0.03} : \alpha_2 = \alpha_3 = 0.043$

α_1	0	0.03	0.07	0.097	0.120	0.140	0.160
p_o	0.470	0.517	0.532	0.552	0.576	0.595	0.614
p_1	0.350	0.299	0.290	0.277	0.254	0.235	0.209
p_{11}	0.075	0.074	0.079	0.071	0.065	0.064	0.070
p_2	0.050	0.050	0.032	0.034	0.031	0.026	0.023
Somme	0.945	0.940	0.933	0.934	0.926	0.920	0.916
$p_1 + p_{11}$	0.425	0.373	0.369	0.348	0.319	0.299	0.279
$p_{11} + p_2$	0.125	0.124	0.111	0.105	0.096	0.090	0.093

Le tableau (III-8) montre les valeurs des différentes populations, en fonction de α_1 , pour $\alpha_2 = \alpha_3 = 0.043$ dans le cas d'un alliage à 3 at.% de molybdène. Les valeurs de α_2 et α_3 correspondent aux valeurs obtenues par Ericson (23) sur un alliage à 3,9 at. % de Mo vieilli 5 heures à 550°C. Ils ont obtenu la même valeur de α_2 pour un échantillon à 6,1 at. % de Mo vieilli dans les mêmes conditions. On voit alors qu'un coefficient α_1 voisin de 0.07 conduit à $p_0 = 0.57 p_1 + p_{11} = 0.39 p_2 = 0.04$ en accord raisonnable avec nos résultats.

Le tableau (III-8) montre en outre que p_0 augmente avec α_1 , comme on peut le prévoir, mais que p_1 , p_{11} et p_2 diminuent avec α_1 . Pour obtenir un accord avec l'expérience, il faut regrouper p_1 et p_{11} . Le tableau (III-4) montre que pour l'alliage n° 3 $H_0 - H_1 = 42 \text{ KOe}$ et $H_0 - H_2 = 86 \text{ KOe}$ alors que les résultats de Vincze laisseraient prévoir $32 \text{ KOe} < H_0 - H_1 < 39 \text{ KOe}$ et $64 \text{ KOe} < H_0 - H_2 < 78 \text{ KOe}$ et donc une raie à deux voisins plus large que la raie à un voisin, ce qui est contraire à l'expérience. Il est possible d'envisager que les atomes de molybdène n'étaient pas disposés au hasard dans l'alliage étudié par cet auteur. La façon de regrouper les populations nous amène à penser que :

- ΔH_1 est légèrement différent de ΔH_2 et légèrement différent de ΔH_3
- que l'effet de deux atomes de molybdène situés sur les trois premières couches mais pas dans la même couche est intermédiaire entre l'effet d'un atome de molybdène et celui de deux atomes de molybdène situés sur la même couche. Ceci expliquerait l'élargissement considérable de la raie à un voisin.

La raie, appelée 1, intégrerait alors la raie correspondant à la population p_{11} . L'effet d'additivité (relation III-1) ne serait pas strictement applicable au cas étudié. M. B. Stearns (30) (31) a montré que les écrantages magnétiques intra- et intercouches modifiaient cette règle dans le cas d'alliages binaires Fe-Si et Fe-Al. Si ΔH_j^i est la variation de champ interne d'un atome de

fer ayant j atomes de soluté situés dans ième couche de voisins, il vient, pour les alliages étudiés par Stearns :

$$(III-13) \quad \Delta H_2^i > 2\Delta H_1^i \quad \frac{\Delta H_2^2}{\Delta H_1^2} > \frac{\Delta H_2^1}{\Delta H_1^1} > \frac{\Delta H_2^3}{\Delta H_1^3}$$

$i=1,2,3$

Ces relations traduisent les effets d'écrantage magnétique intracouches. Nous serions donc amené à admettre que l'écrantage intercouche est tel que :

$$(III-14) \quad \Delta H_1^i < \Delta H_1^{i'} + \Delta H_1^{i''} < 2\Delta H_1^i$$

$i = 1,2,3 \quad i' \neq i''=1,2,3$

Ces considérations pourraient expliquer la largeur Γ_2 (tableau III-1) dans la mesure où l'effet intracouche permettrait de compenser les différences de champs dues à l'effet d'un premier voisin dans l'une des trois premières couches.

Il résulte de cette étude que :

- les atomes de molybdène modifient les champs internes des atomes de fer, de manière importante jusqu'aux troisièmes voisins
- les atomes de molybdène ne sont pas distribués au hasard dans les alliages bruts de trempe.

Courrier (32) a montré que la dureté de l'alliage 1 brut de trempe, est constante pour une température d'austénitisation supérieure à 850°C alors qu'elle croît au-dessous de cette température. Il en est évidemment de même pour la population p_0 . Ce résultat indique que la mise en amas des atomes de molybdène est d'autant plus forte que la température d'austénitisation est plus basse.

III.1.2.2 - Premiers stades de revenu

Courrier (2) a montré qu'un revenu de très courte durée des alliages 1 et 2 conduit à un saut brutal de dureté. La dureté H_{V30} passe de 265 à 310 pour l'alliage 1 indépendamment de la température de revenu entre

400 et 540°C. L'augmentation n'est plus que de 20 H_V à 300°C et de 15 H_V à 250°C. Ce phénomène n'est pas observé dans les alliages Fe-Ni, Fe-Mo ainsi que dans un alliage Fe 0,89 Ni 0,05 Mo 0,06 (32). Ce durcissement initial n'est pas lié au phénomène de précipitation : il est observé dans un alliage à 16 at. % de Ni et 0,7 at. % de Mo (33) et suivi d'un palier. Le nickel conduit à une structure martensitique en lattes (2) contenant une très grande densité de dislocations. Le durcissement initial, au cours de la montée en température, est donc lié à l'interaction dislocations-atomes de molybdène, par l'intermédiaire de la formation de nuages de molybdène autour de celles-ci. Ceci explique qu'il faille une concentration en nickel suffisante pour observer ce durcissement. L'augmentation initiale de dureté est suivie par un palier plus ou moins long suivant la température de revenu. Mogutnov et Schwartzmann observent, sur un alliage Fe 0.810 Ni 0.155 Mo 0.035 (27), une décroissance de la chaleur spécifique entre 300 et 350°C. Ce phénomène est attribué à la mise en amas des atomes de molybdène.

L'intérêt de la spectrométrie Mössbauer se manifeste surtout dans les premiers stades de revenu car elle permet de suivre la formation des préprécipités trop petits pour être vus par microscopie électronique. En outre, par les variations des populations, elle permet de proposer un mécanisme de formation de ces préprécipités.

Les alliages ont été vieillis à des températures indiquées dans le tableau (III-9)

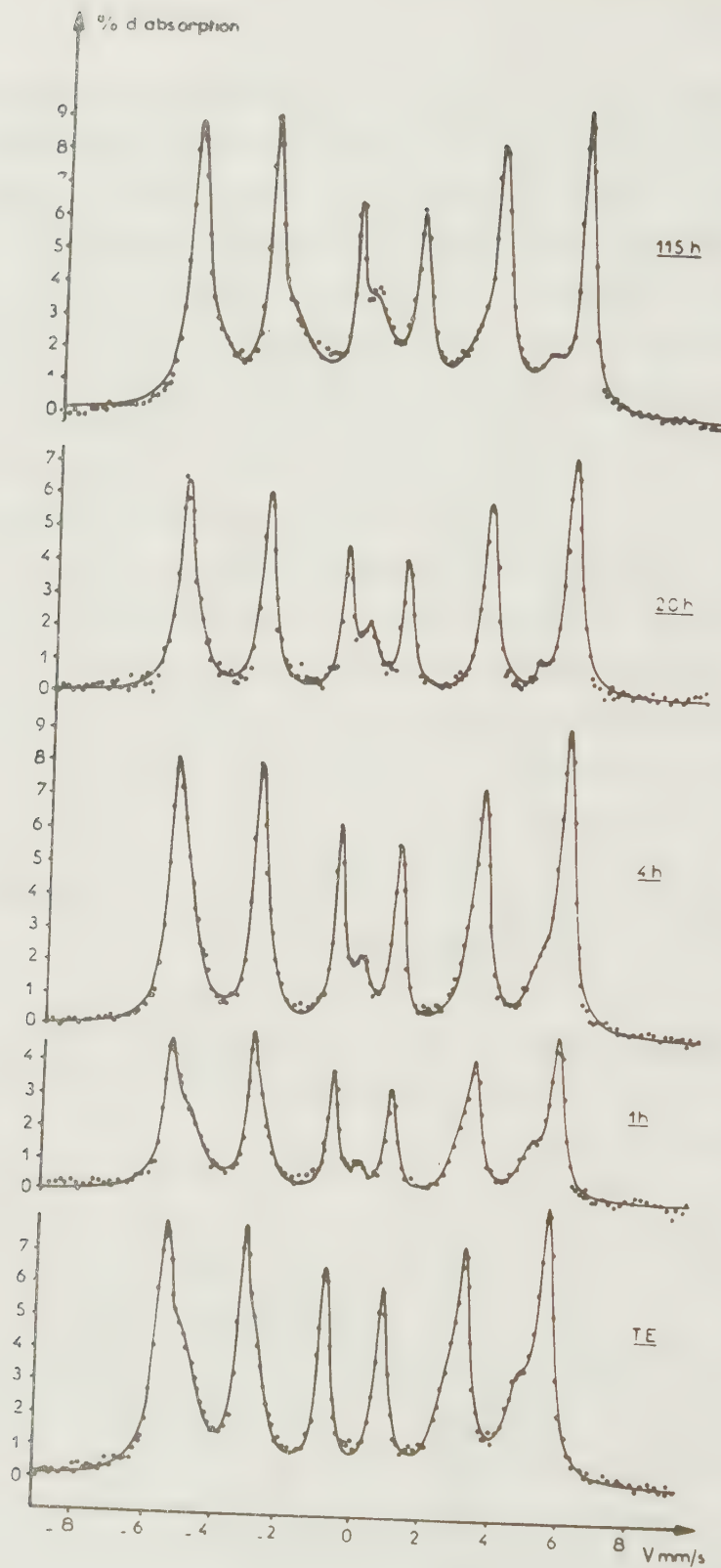
TABEAU (III-9)

Alliage n°	Température de revenu °C
1	400
	444
	480
2	360
3	450
	500
4	400
5	350

La figure (III- 4) présente quelques spectres Mössbauer caractéristiques obtenus sur ces alliages, à diverses températures de revenu. En plus d'un composé paramagnétique, ces alliages possèdent les caractéristiques observées dans les alliages bruts de trempe : selon la composition on obtient deux ou trois sites magnétiques qui sont élargis de façon dissymétrique. Dès les premières minutes de revenu, dans le cas de l'alliage le plus riche en nickel, il apparaît un composé paramagnétique dont le déplacement isomérique est voisin de 0 mm/s (figure III-4). Ce ne peut être ni Fe_2Mo ni Fe_3Mo_2 (tableau III-3). La population de ce composé varie très lentement avec la durée de maintien à la température de revenu ; elle ne concerne qu'une faible fraction d'atomes de fer. Le déplacement isomérique reste pratiquement stable et les variations des champs H_0 et H_1 restent faibles. Pendant ce temps, la largeur moyenne du site 1 passe par un maximum. Les variations de tous les paramètres deviennent plus fortes au-delà de ce temps caractéristique de l'alliage et de la température de revenu : la précipitation proprement dite se produit. Au-delà de ce temps la largeur du site 1 diminue. Les champs H_0 et H_1 augmentent plus fortement ainsi que la population du composé paramagnétique dont le déplacement isomérique décroît.

Nous nous intéresserons tout d'abord au stade de revenu qui est caractérisé par une faible variation des paramètres car c'est ce stade qui correspond à la préprécipitation.

La figure (III-5) représente les variations, en fonction de la durée de vieillissement à 444°C, des champs internes H_0 , H_1 de la largeur moyenne Γ_1 , de la population et du déplacement isomérique du composé paramagnétique pour l'alliage 1. Des variations similaires sont observées à 400 et 480°C. La durée spécifique de la préprécipitation est de 3 heures à 444°C et de l'ordre de 15 minutes seulement à 480°C. Ces valeurs sont confirmées par les mesures de dureté, effectuées par Courrier, à 360, 400 et 442°C. Il obtient respectivement 30 heures, 3 heures, 2 heures (figure III-6).



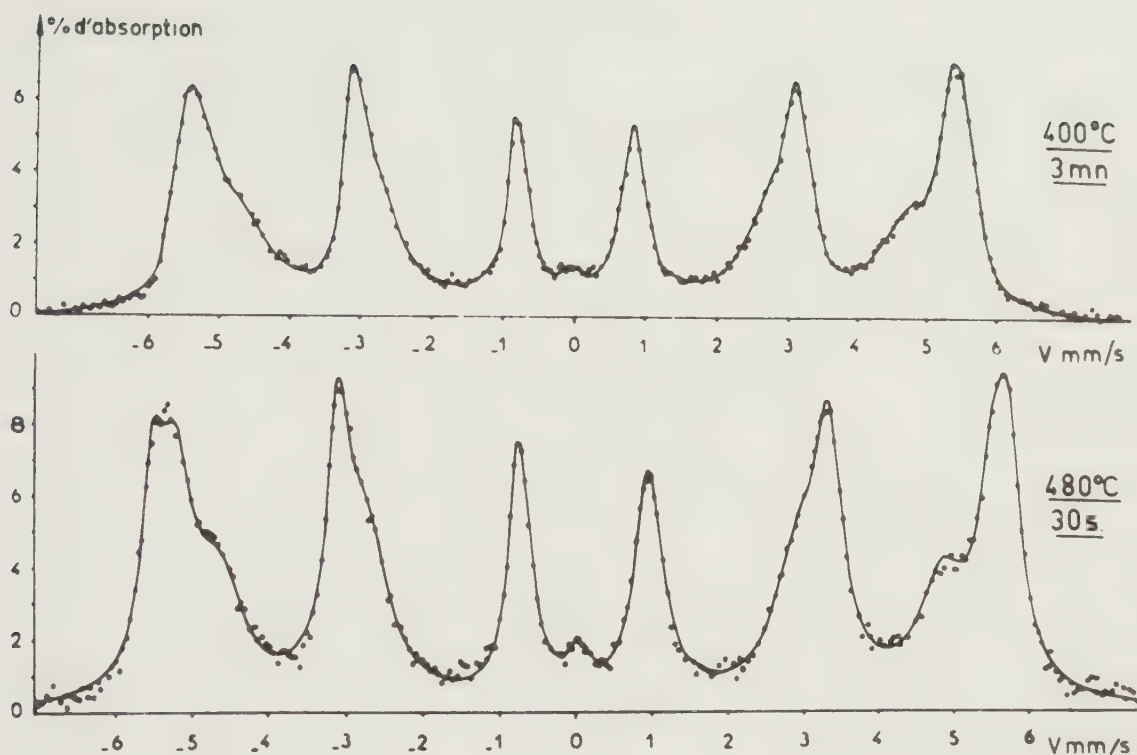


FIGURE III-4

Spectres Mössbauer, à température ambiante, de l'alliage Fe 0,78 Ni 0,19 Mo 0,03 après trempe de 850°C et revenu à 480°C pendant des durées de 1 heure, 4 heures, 20 heures et 115 heures. Spectres montrant le préprécipité paramagnétique après revenu 30 secondes à 480°C et 3 minutes à 400°C.

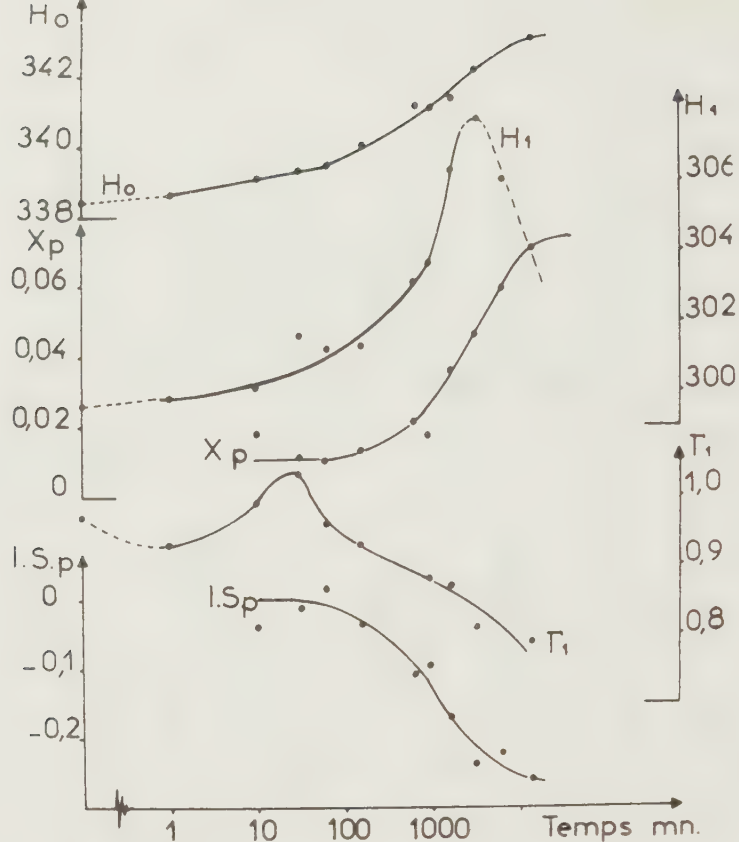


FIGURE III-5

Variations, en fonction de la durée de vieillissement à 444°C, des champs internes H_0 , H_1 de la largeur moyenne Γ_1 , de la population X_p et du déplacement isomérique $I.S.p$ du composé paramagnétique pour l'alliage Fe 0,78 Ni 0,19 Mo 0,03.

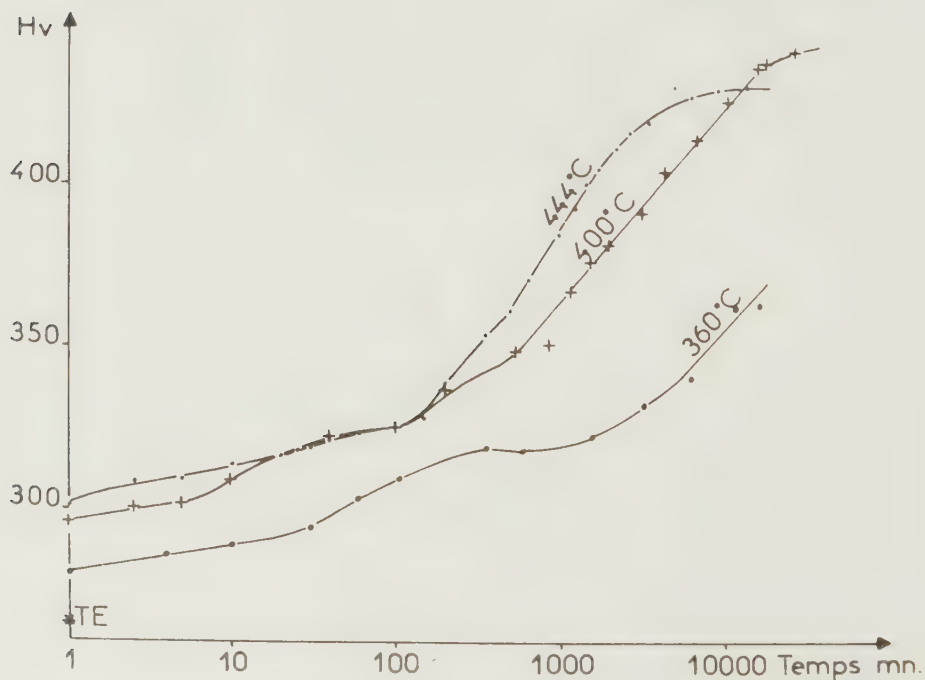


FIGURE III-6

Mesures de dureté Vickers effectuées à 360, 400 et 442°C pour l'alliage Fe 0,78 Ni 0,19 Mo 0,03 (2)

L'augmentation de Γ_1 est artificielle : elle correspond à l'existence d'un site à deux atomes de molybdène proches voisins trop faible pour être calculé. L'existence de ce site entraîne, à l'endroit de la raie correspondante, une légère variation du fond continu accommodée par une augmentation de la largeur Γ_1 . Le passage par un maximum de la population p_2 est confirmé par les mesures effectuées sur les alliages plus riches en molybdène. Le maximum est atteint au bout de 30 minutes pour l'alliage n° 2 et autour de 2 heures pour l'alliage n° 3 revenu à 450°C. Il est également observé au bout de 10 minutes à 500°C, pour un alliage Fe 0.812 Ni 0.157 Mo 0.031 par Gruzin et coll. (34). Par diffusion des rayons X aux petits angles (28) sur un alliage Fe - Ni 18,37 - Co 8,82 - Mo 2,93 brut de trempe, Melle Servant (5) a confirmé la mise en amas que nous avons observée sur les alliages bruts de trempe et a obtenu une valeur de rayon de giration des amas de 5,6 Å. Seule une faible fraction des atomes de Mo est engagée dans ces amas. Un revenu de cet alliage jusqu'à 414°C, sans maintien à cette température, conduit à un rayon de giration de 6,4 Å et une concentration atomique de Mo engagée dans les amas qui est sensiblement la même que sur l'alliage brut de trempe. Les calculs de simulation montrent que les amas les plus gros ne sont pas les plus riches en fer. Il s'agit au contraire d'amas plus petits qui ont une concentration proche de celle du précipité final. Nous proposons alors le mécanisme de préprécipitation suivant : au cours de la montée en température et du maintien à la température de revenu, les atomes de molybdène se mettent en amas. Ils diffusent avec une faible énergie d'activation de l'ordre de 25 kcal/mole (2) vraisemblablement dans les dislocations ou par l'intermédiaire de complexes lacunes-molybdène. Si nous comparons les temps t_1 et t_2 au bout desquels apparaissent des quantités analogues de préprécipité à 400 et 480°C, nous trouvons un rapport t_1/t_2 voisin de 7 pour une énergie d'activation de 25 kcal/mole alors que le rapport expérimental est légèrement supérieur à 6. Il se forme alors des amas de taille croissante : les plus gros sont peu nombreux, moins riches en atomes de fer, les amas les plus proches de la composition du précipité final Fe_2Mo sont thermodynamiquement plus stables pour un certain rayon critique. Les amas les plus gros sont vraisemblablement invisibles par effet Mössbauer, du moins directement. Ils atteignent une taille critique au-delà de laquelle leur croissance cesse. Ils sont instables et se

dissolvent. Ils libèrent alors dans la matrice un grand nombre d'atomes de molybdène. Ceci explique le passage de Γ_1 ou p_2 par un maximum. Cette interprétation diffère de celle de Gruzin et coll. (34) qui déduisent de ce maximum une preuve de mise en amas des atomes de molybdène. Cette assertion est contraire aux résultats des calculs par simulation.

Les atomes de molybdène libérés contribuent à la formation de nouveaux germes de préprécipité. Le nombre de ces germes augmente, conformément à l'expérience. Comme le préprécipité est paramagnétique, on peut penser qu'un atome de fer appartenant à ce dernier a de l'ordre de 6 atomes de Mo proches voisins, comme dans la phase de Laves Fe_2Mo correspondante. Ce nombre correspond d'ailleurs approximativement à la moyenne 7 du nombre d'atomes de Mo dans les amas, obtenu par simulation. Le mécanisme précédent se poursuit jusqu'à l'obtention d'amas de taille et de composition présentant une distribution très étroite, au détriment des amas les plus gros. Lorsque cette distribution finale est obtenue, il existe une répartition uniforme de préprécipités dans la matrice. La précipitation proprement dite peut alors démarrer. Les préprécipités croissent alors à l'aide des atomes de molybdène en solution dans la matrice. Dès que les précipités sont visibles au microscope électronique (2), on aperçoit en effet une distribution uniforme de ceux-ci sur les dislocations. Les variations de champs H_0 et H_1 s'expliquent alors par la variation de la teneur effective en molybdène de la matrice. Les atomes de nickel accélèrent la préprécipitation puisque le passage par un maximum de p_2 ou la faible augmentation de dureté corrélative observée pendant le même temps sont d'autant plus rapides que la teneur en nickel est plus élevée. Le mécanisme proposé conduit à un exposant n de l'équation de Johnson-Mehl

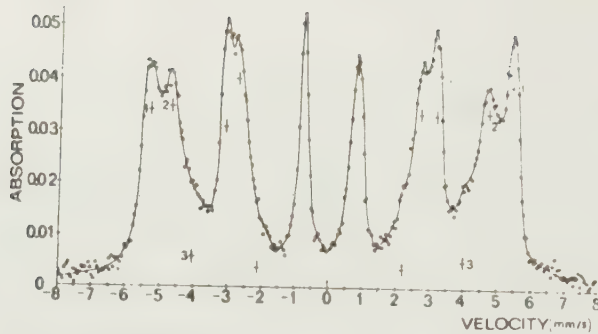
(III-21) $X(t) = 1 - \exp((-kt)^n)$, où $X(t)$ représente le degré d'avancement de la réaction au temps t , de 2/3 pour un mécanisme de germination-croissance sur les dislocations. Cette valeur doit être obtenue, dans la phase de préprécipitation seule. Elle doit être différente dans la phase de croissance pour laquelle la diffusion en volume devrait gouverner la cinétique. C'est ce qui est expérimentalement observé par Courrier (2).

III.1.2.3 - Précipitation

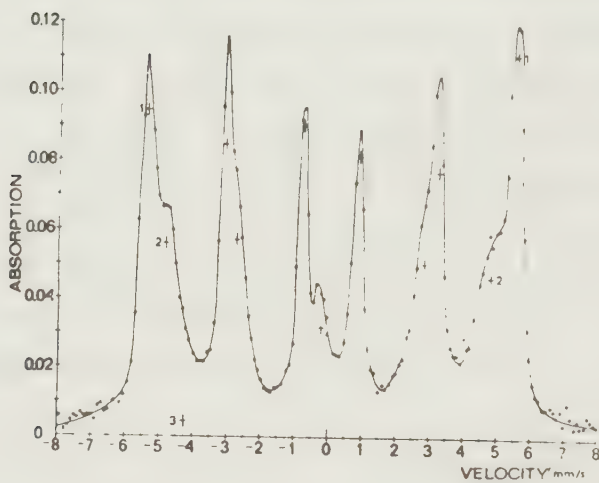
La figure III-4 représente les spectres obtenus sur l'alliage 1, trempé dans l'eau puis revenu 1 heure, 4 heures, 20 heures et 115 heures à 480°C. La figure III-7 donne ceux qui ont été obtenus sur l'alliage 3 trempé, puis revenu 30 heures et 122 heures à 450°C. Les caractéristiques générales des spectres obtenus sont analogues : la matrice s'appauvrit en molybdène alors qu'il apparaît un précipité paramagnétique dont la quantité croît avec la durée de maintien. La figure III-8 représente les variations pour l'alliage 3 (6,2 at.% Mo) à 450°C de $X_p^{(t)} = X^{(t)} / X_F$ où $X(t)$ est la fraction de fer, par rapport au fer total dans le précipité après une durée de maintien t à la température de revenu. X_F est la fraction de fer dans le précipité final. Nous avons supposé que les facteurs Lamb-Mössbauer de la matrice et du précipité sont identiques. Ceci est raisonnable compte-tenu de la compacité des phases étudiées. La figure III-8 représente également les variations de $X_H(t)$ où

$$X_H(t) = \frac{H_O(t) - H_O(0)}{H_O(\infty) - H_O(0)}$$

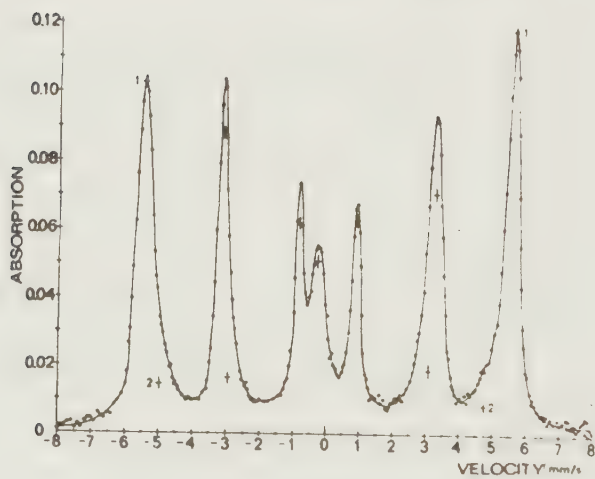
$H_O(t')$ est le champ magnétique interne des atomes de fer sans atomes de molybdène proches voisins après le temps t' de maintien. Les deux cinétiques ne reflètent pas les mêmes phénomènes : $X_H(t)$ est sensible à la distribution des atomes de nickel et de molybdène dans la matrice. La figure III-9 représente les variations de $\text{Log Log } \frac{1}{1 - X_p^{(t)}}$ en fonction de $\text{Log } t$. Conformément à l'équation de Johnson-Mehl nous obtenons une droite dont la pente vaut $n = 0,68$ à 444°C. Les valeurs de X_F pour l'alliage 1 ont été obtenues à partir, d'une part du comportement asymptotique de $X(t)$ qui conduit à un précipité de formule voisine de Fe_2Mo , d'autre part à partir de l'hypothèse que le précipité est Fe_2Mo . Ceci conduit à une limite supérieure de X_F . Les deux valeurs de X_F ainsi déterminées conduisent à la même valeur de l'exposant n . Pour l'alliage 3, une expérience effectuée pendant 64 heures à 500°C a conduit à $X_F = 0,122$. Une évaluation similaire à celle que nous avons effectuée pour l'alliage 1 conduit également à la même valeur du



- a -



- b -



- c -

FIGURE III-7

*Spectres Mössbauer de l'alliage Fe 0,816
Ni 0,122 Mo 0,062*

a) trempé

b) revenu 30 heures à 450°C

c) revenu 122 heures à 450°C

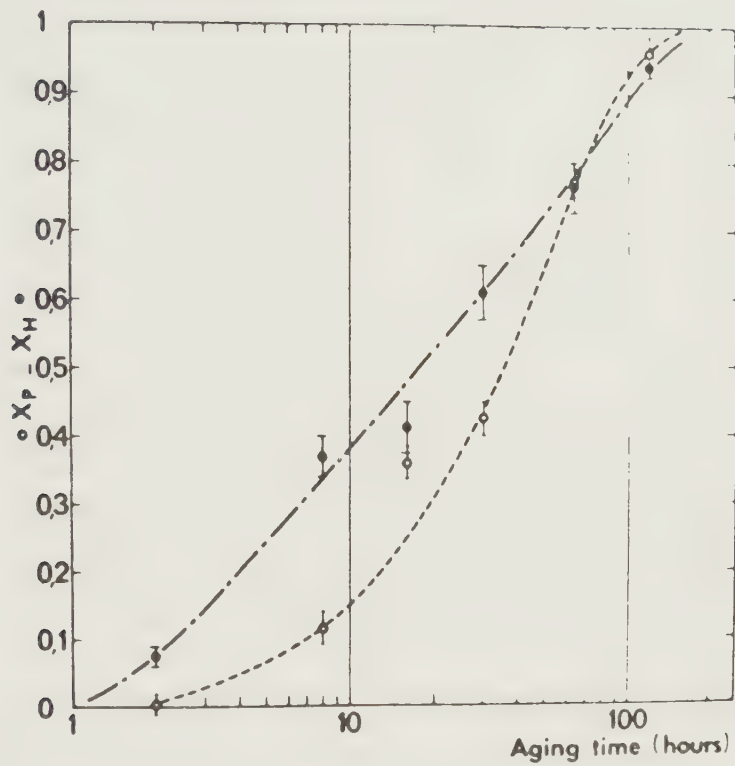
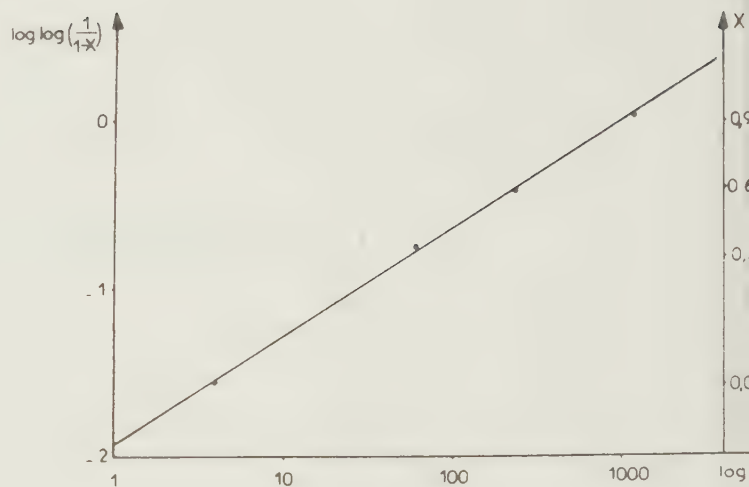
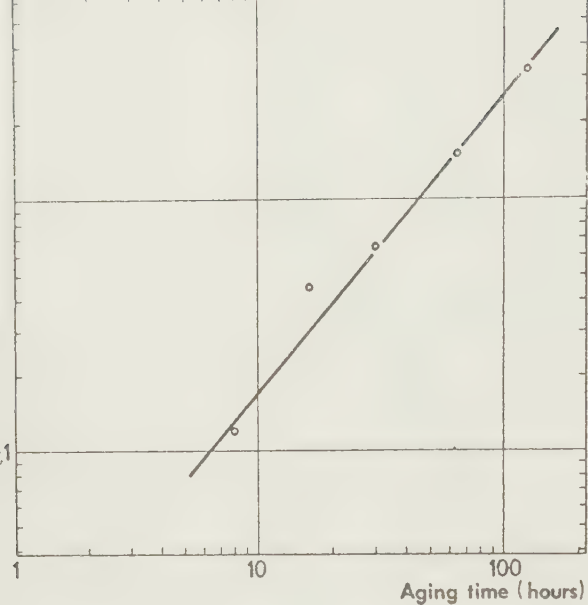


FIGURE III-8

Variation de $X_p(t)$ et de $X_H(t)$ pour l'alliage
 $Fe\ 0,816\ Ni\ 0,122\ Mo\ 0,062^H$ revenu à $450^\circ C$



a

b

FIGURE III-9

Variations de $\text{Log Log } \frac{1}{1 - X_p(t)}$ en fonction de $\text{Log } t$

a) pour l'alliage Fe 0,816 Ni 0,122 Mo 0,062
revenu à 450°C

b) pour l'alliage Fe 0,78 Ni 0,19 Mo 0,03
revenu à 480°C

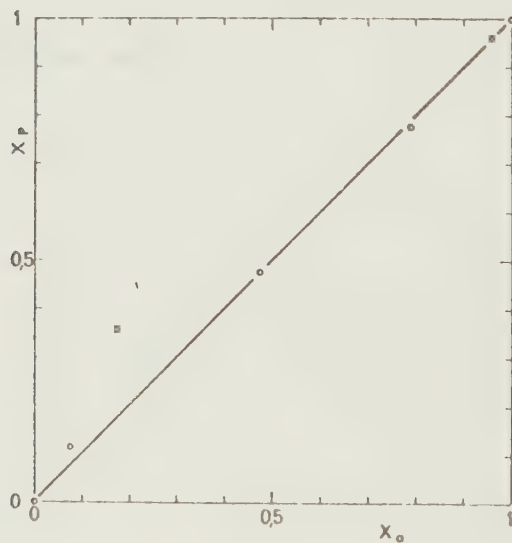


FIGURE III-10

Variations de $X_p(t)$ en fonction de $v_a(t)$ pour
l'alliage Fe 0,816 Ni 0,122 Mo 0,062.

coefficient n . Ces deux valeurs de n peuvent être expliquées, dans la mesure où la microscopie électronique montre l'existence d'un seul type de précipités. La valeur $n = 0.68$ est proche de $n = 2/3$ prévue pour un mécanisme de germination et croissance sur les dislocations. La valeur $n = 1$ correspond à l'épaississement de longs cylindres contrôlé par la diffusion en volume. La température de maintien est sensiblement la même pour les deux alliages. La différence entre les valeurs des exposants proviendrait de la teneur en nickel. L'alliage 1, le plus riche, contient une densité de dislocations bien plus élevée que l'alliage 3. Dans ces conditions la diffusion par les dislocations à basse température, avant la restauration du réseau de dislocations, l'emporte sur la diffusion en volume. Ces résultats confirment ceux qu'a obtenus Courrier (2). La valeur de l'exposant n , qu'il donne aux températures inférieures à 450°C est de 0.68. Vers 450°C , il obtient deux valeurs dont l'une est voisine de $2/3$ pour $X_p(t) < 0.50$ et l'autre voisine de 1. Aux températures supérieures n croît de façon continue avec la température de 0.96 à 1.60. De plus, il montre que l'énergie d'activation apparente varie de façon sensiblement linéaire en fonction du degré d'avancement de la transformation entre 25 et 57 Kcal/mole. Ces dernières valeurs sont caractéristiques de la diffusion dans les dislocations et de la diffusion en volume du molybdène dans le fer α . A plus haute température, la précipitation se produit dans la matrice ; les précipités ont alors une forme de plaquettes (26). Ce résultat s'explique, là encore, par l'effet de la diffusion en volume, qui est prépondérante devant la diffusion dans les dislocations. A ces températures, la restauration du réseau de dislocations est bien mise en évidence expérimentalement (2).

Enfin, la cinétique de précipitation obtenue sur l'alliage 3 à 450°C est en parfait accord avec celle qui a été obtenue (26) par des mesures de paramètres de réseau. La figure III-10 représente les variations de $X_p(t)$ en fonction de

$$X_a(t) = \frac{a(0) - a(t)}{a(0) - a(\infty)}$$

où $a(t)$ est le paramètre de la matrice après une durée de maintien t . L'accord entre les deux cinétiques est excellent.

Le tableau (III-10) représente les valeurs du déplacement isomérique du précipité pour les divers alliages

Tableau (III-10)

Alliage n°	Température de revenu °C	Temps de maintien en heures	Déplacement isomérique du précipité en mm/s
1	444	220	- 0.26 ± 0.02
1	480	115	- 0.31 ± 0.03
3	450	122	- 0.28 ± 0.02
3	500	64	- 0.28 ± 0.02
3	550	1	- 0.25 ± 0.03
4	400	1024	- 0.26 ± 0.04

Ces valeurs ne permettent pas de caractériser le précipité (tableau III-3). Cependant Fe_3Mo_2 est exclu par la diffraction électronique et Ni_3Mo est exclu par l'effet Mössbauer. Seul resterait FeMo antérieurement proposé et dont les paramètres hyperfins sont inconnus. La teneur finale du précipité permet de penser qu'il s'agit de $(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{Mo}$. De plus, en combinant, pour l'alliage 3, les mesures de paramètres et les mesures d'effet Mössbauer obtenues sur le même échantillon, nous pouvons donner une idée de la teneur en nickel du précipité (5). Les résultats, présentés dans le tableau (III-11) sont obtenus de la façon suivante :

Tableau (III-11)

Composition du précipité et de la matrice à la fin de la précipitation (pour 100 atomes d'alliage)

	Fe	Ni	Mo
Alliage initial	81.6	12.2	6.2
Précipité	9.7	0.7	5.2
Matrice	71.9	11.5	1

Le précipité contient 11,8 % du fer total, ce qui correspond à 9,7 atomes de fer pour 100 atomes de l'alliage. Il reste donc 71,9 atomes de fer dans la matrice. Comme le spectre Mössbauer montre qu'il reste très peu d'atomes de molybdène dans la matrice, le rapport du nickel au fer dans la matrice peut être estimé à partir du champ $H_0 = 342 \text{ KOe}$ et de la courbe $H^*(x)$ obtenue sur les alliages binaires Fe-Ni. Nous obtenons une valeur de 0.16 pour ce rapport. Le déplacement isomérique final $IS_0 = 0,025 \text{ mm/s}$ (*figure III-2*) est en parfait accord avec cette évaluation. Il y a alors 11,5 atomes de nickel dans la matrice. Il en résulte que le précipité contient de l'ordre d'1 atome % de nickel. La présence de nickel dans les précipités a déjà été montrée par des analyses chimiques qui avaient cependant conduit à un précipité de type (Fe, Ni)Mo. Enfin, en comparant la valeur du paramètre de la matrice à la fin de la précipitation ($a = 2,874 \text{ Å}$) à celles (26) qui ont été effectuées en fonction de la teneur en nickel et en molybdène, nous pouvons estimer qu'il reste approximativement un atome de Mo dans la martensite. Nous concluons donc que ce précipité est du type $(\text{Fe,Ni})_2\text{Mo}$ et qu'il contient environ 10 % de Ni substitué au fer.

III.1.2.4 - Précipitation homogène cohérente

Bourgeot, Maîtreperre, Manenc et Thomas (26) ont montré l'existence d'une précipitation homogène cohérente dans des alliages Fe-Ni-Mo et Fe-Ni-Co-Mo, au-dessous de 450°C pour certaines limites de composition. Ces limites qui peuvent être traduites en termes de concentration électronique sont indiquées par le diagramme ternaire de la *figure III-11*. Dans ce domaine de température et de composition, la précipitation sur les dislocations est ralentie, il apparaît une précipitation, d'un autre type, qui est homogène. Des taches de surstructure sont observées sur les clichés de microdiffraction électronique. Elles correspondent à des particules sphériques de 20 à 40 Å de diamètre, cohérentes avec la matrice. Bourgeot et coll. décrivent la structure cristalline de ces précipités à l'aide d'une maille hexagonale ($a = 7,02 \text{ Å}$, $c = 2,48 \text{ Å}$). Ils n'ont pas pu préciser la disposition des atomes dans cette maille. Yedneral et Perkass (35) ont confirmé ce phénomène et ont montré qu'il est possible de rendre compte des taches de surstructure en admettant une ségrégation des atomes de molybdène tous les trois plans d'une famille (112)

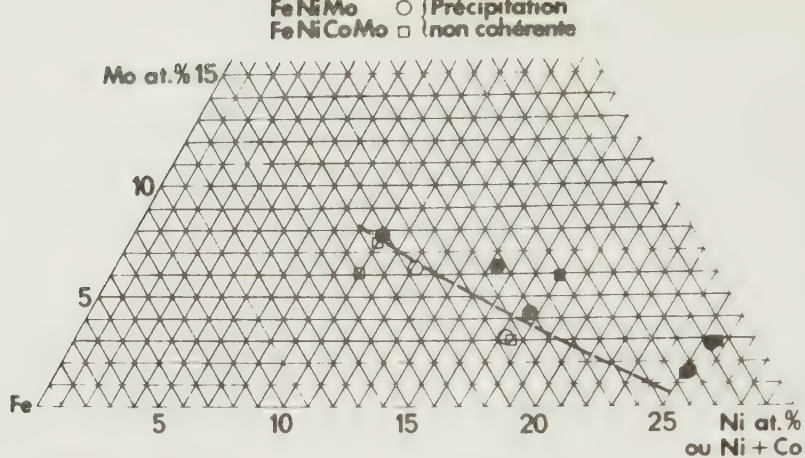


FIGURE III-11

Domaine d'existence de la précipitation homogène cohérente observée à basse température (26).

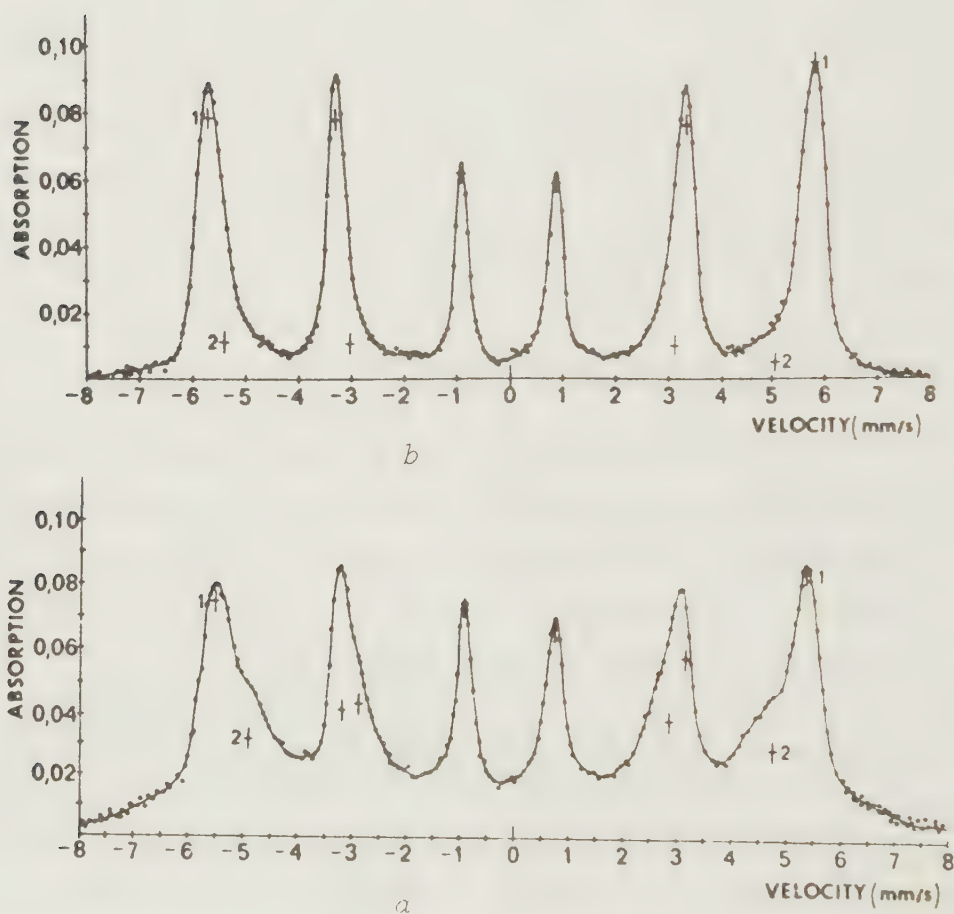


FIGURE III-12

Spectres Mössbauer de l'alliage Fe 0,714
Ni 0,173 Co 0,084 Mo 0,029

a) brut de trempe

b) revenu 1024 heures à 350°C

donnée de la matrice. Selon la composition du précipité A_8B , A_7B_2 ou A_2B ces plans sont occupés, au 1/3, au 2/3 ou complètement par les atomes B. Les précipités ont une structure cubique centrée légèrement distordue, proche de celle de la phase hexagonale ω (A représente Ni, Co ou Fe, et B, Mo). Leur composition évoluerait vraisemblablement selon la séquence $A_8B \rightarrow A_7B_2 \rightarrow A_2B$. Si la température de maintien est augmentée jusqu'à 520°C, ces précipités sont métastables et se transforment en $(Fe, Ni, Co)_2Mo$ conformément à nos résultats. Nous avons voulu obtenir des renseignements supplémentaires sur les arrangements des atomes de fer dans la surstructure.

Le spectre obtenu sur l'alliage 5 brut de trempe est représenté à la figure (III-12). Il présente deux environnements principaux de fer dont les champs internes valent respectivement $H_0 = 347$ KOe et $H_1 = 303$ KOe. Ces valeurs sont plus élevées que dans les alliages ternaires et correspondent à la présence des atomes de cobalt. Après un vieillissement de 1024 heures à 350°C, qui représente un stade avancé de la précipitation homogène, le site 1 a pratiquement disparu (figure III-12) et le spectre correspond à celui d'une matrice pratiquement dépourvue d'atomes de molybdène. Le champ interne vaut alors $H_0 = 355$ KOe. De plus, il n'apparaît aucun pic paramagnétique au centre du spectre, ni aucune autre composante ferromagnétique. Ceci indique que le précipité contient très peu d'atomes de fer mais n'exclut pas la présence d'atomes de nickel et de cobalt. Ce résultat confirme encore la tendance à la mise en amas des atomes de molybdène dans les matrices Fe-Ni et Fe-Co-Ni. Un résultat similaire est obtenu sur l'alliage 4 vieilli 1200 heures à 360°C. Les épaulements correspondant au site 1 ont pratiquement disparu sans apparition de pics nouveaux. En terme du modèle de Yedneral et Perkas, ces résultats impliquent que la formation de la structure ordonnée nécessite non seulement la ségrégation du molybdène tous les trois plans (112) de la matrice mais aussi le remplacement des atomes de fer par des atomes de nickel ou de cobalt sur les autres plans (112) dans le précipité. De plus, il est raisonnable de penser que le précipité est plus riche en nickel qu'en cobalt. En effet, cette précipitation se produit même en l'absence de cobalt. De plus, la diffraction neutronique (36) sur un alliage à 18 % Ni, 12 % Co, 5 % Mo, 1,5 % Ti a permis de conclure à la formation préférentielle de couples

d'atomes Fe-Co alors qu'une corrélation plus faible a été trouvée entre le fer et le nickel. Cette interaction préférentielle expliquerait en outre la forte augmentation du champ H_0 dû à la présence du cobalt. Cette augmentation est également observée sur l'alliage 3 qui ne contient pas de cobalt. Le champ H_0 final vaut 343 KOe et est parfaitement compatible avec la teneur en nickel de la matrice. Le champ de 355 KOe s'expliquerait alors bien par le fait que la matrice s'appauvrit plus en nickel qu'en cobalt.

III.1.3 - Conclusions

L'étude, par effet Mössbauer, des transformations structurales d'aciers de type maraging ternaires et quaternaires a permis de mettre en évidence :

- la mise en amas des atomes de molybdène dans les alliages bruts de trempe
- la modification des paramètres hyperfins des atomes de fer jusqu'aux troisièmes voisins
- la formation de préprécipités obtenus par redissolution d'amas de molybdène ayant atteint une taille critique instable.

Cette phase de préprécipitation a une durée caractéristique de la température de revenu. Elle se poursuit dans le domaine de température de 400 - 550°C, selon la teneur en nickel, par l'apparition d'un composé intermétallique $(Fe, Ni)_2Mo$ dont la teneur en nickel a pu être appréciée.

Les cinétiques de précipitation obtenues sont conformes avec celles que donnent la dureté ou les mesures de paramètres. Elles corroborent les observations au microscope électronique. L'influence de la teneur en nickel sur les rôles respectifs de la diffusion par les dislocations et de la diffusion en volume est confirmée. Enfin, nous avons pu établir que le précipité homogène cohérent, observé dans certaines conditions à basse température, contient peu ou pas d'atomes de fer.

Nous conclurons cette étude par l'examen des rôles respectifs du molybdène et du nickel.

La mise en amas des atomes de molybdène est l'élément majeur qui explique le durcissement observé dans ces alliages. Cette mise en amas à l'état brut de trempe, dépend de la température de mise en solution. Elle est accélérée pour une température inférieure à 850°C. L'influence du nickel peut être double. Cet élément contribue à augmenter la concentration des imperfections à l'état brut de trempe. Il accélère les cinétiques de précipitation ainsi que la mise en amas des atomes de molybdène. Ceci pourrait résulter d'interactions préférentielles des atomes de fer et de nickel, existant déjà dans l'austénite et dont l'influence peut être soupçonnée par l'élargissement dissymétrique, variable avec la température d'austénitisation. Cette interaction préférentielle est légèrement décelable par diffraction neutronique (36). Il n'y a cependant aucune preuve expérimentale directe.

III-2 - ETUDE DES CARBURES DE REVENU DE LA MARTENSITE Fe-C-Si

La formation des carbures, lors du revenu d'une martensite fer-carbone, s'initie à la température ambiante par le regroupement des atomes de carbone en "multiplets" (37) formés de chaînes coudées constituées par le doublet de base $C-C \frac{1}{2}\langle 111 \rangle$. Génin (38) a proposé un modèle dans lequel les multiplets permettent, par des déplacements atomiques, la création d'embryons de carbure ϵ cohérents avec la matrice martensitique.

Le revenu de telles martensites comprend trois étapes (39) :

- 1 - Décomposition de la martensite α' avec perte de tétragonalité, en martensite appauvrie α'' et précipitation du carbure hexagonal ϵ .
- 2 - Décomposition de l'austénite résiduelle avec formation de ferrite et de carbures
- 3 - Décomposition du carbure ϵ en un carbure qui, selon de nombreux auteurs, se rapprocherait du carbure de Hägg (ou χ). Ce carbure, obtenu par synthèse, a été identifié par Sénateur (40) qui lui attribue la formule Fe_5C_2 .

Simon (39) a étudié le revenu des martensites Fe-C-Si. L'effet du silicium est de séparer les trois étapes de revenu ce qui permet de caractériser complètement ces dernières. Les teneurs en silicium étudiées par Simon, de l'ordre de 3 %, ont une influence stabilisante très nette sur le carbure ϵ . Cette stabilité est responsable de la séparation de la seconde et de la troisième étape du revenu en deux phénomènes distincts.

Les mesures magnétiques (41) effectuées au cours du revenu d'aciers martensitiques à haute teneur en carbone ont conduit au schéma de décomposition du carbure ϵ en carbure de Hägg puis en cémentite tandis que la diffraction des rayons X (42) conduisait à proposer la décomposition du carbure ϵ en platelets bidimensionnels puis en cristallites tridimensionnels de cémentite. Comme le notait Jack (43), l'identification exacte de la séquence de précipitation des carbures par des méthodes microscopiques à partir des relations d'orientation et des plans d'accolement s'avère très difficile compte-tenu de la ressemblance structurale entre la cémentite et le carbure de Hägg.

Les spectres Mössbauer de Fe_3C et Fe_5C_2 se différencient de façon suffisante. Ils nous permettent alors de proposer une séquence d'apparition des carbures conforme aux observations faites par Simon au microscope électronique. L'objectif de la présente étude est de prouver expérimentalement que le carbure ϵ se transforme, à son tour, in situ en cémentite comportant une densité élevée de fautes de séquence $[001]_0$ (44). L'effet Mössbauer, la microscopie électronique, l'analyse thermomagnétique appliqués à la troisième étape du revenu permettent de proposer un mécanisme de transformation du carbure ϵ en cémentite dans de telles martensites.

Afin de caractériser les carbures issus de la décomposition du carbure ϵ , nous avons été amené à effectuer les spectres Mössbauer de carbures bien identifiés : la cémentite Fe_3C , le carbure de Hägg Fe_5C_2 synthétisé par J.P. Sénateur, le carbure ϵ précipité au cours du revenu d'une martensite Fe - 1,74 % C - 0,54 % Si en poids (45), puis la transformation de ce carbure en cémentite.

III.2.1 - Etude par spectrométrie Mössbauer de la cémentite et du carbure de Hägg de synthèse

III.2.1.1 - La cémentite

La cémentite (46) appartient au groupe infini Pbnm du système orthorhombique. La maille élémentaire comprend quatre groupements Fe_3C .

La structure comporte deux types d'atomes de fer :

- les atomes de fer notés Fe_{I} , situés en position particulière ont douze proches voisins fer à 2,62 Å (en moyenne) et deux atomes de carbone à 1,97 et 1,98 Å. Les atomes de carbone suivants sont à 2,85 Å, 3,64 et 4,00 Å.
- les atomes de fer notés Fe_{II} situés en position générale, ont onze atomes de fer proches voisins à 2,60 Å (en moyenne) et trois atomes de carbone dont deux à 2,04 Å et un à 2,37 Å, le suivant étant à 3,57 Å. Il y a deux Fe_{II} pour un Fe_{I} . Les distances fer-carbone sont calculées à l'aide des positions atomiques déterminées par Fasiska et Jeffrey (46). La structure de la cémentite est fréquemment décrite comme une succession de nappes prismatiques disposées parallèlement au plan (001). Dans une même nappe, chaque prisme a une arête commune avec deux prismes voisins (*figure III-13*) et un sommet commun avec deux autres. Deux nappes consécutives n'ont pas de contact et sont énantiomorphes.

Le point de Curie de la cémentite se situe à 485°K. Blum et Pauthenet (47) ont montré qu'à 20,4 et 290°K l'axe c est l'axe de facile aimantation. Dans le plan (a, b) l'axe a est un axe de facile aimantation et l'axe b un axe de difficile aimantation. La différence d'énergie d'anisotropie magnétique $E_a - E_c$ est plus fortement réduite entre 20°K et 290°K que $E_b - E_c$. Cependant, ces auteurs ne précisent pas quels sont les axes a, b, c choisis. Actuellement, $a = 4,5248 \text{ Å}$, $b = 5,0896 \text{ Å}$, $c = 6,7443 \text{ Å}$ alors qu'antérieurement $a = 5,0896 \text{ Å}$, $b = 6,7443 \text{ Å}$, $c = 4,5248 \text{ Å}$. Schmitt (46) a observé des domaines magnétiques [001] et [010] par microscopie électronique. Enfin Gonser (48) conclut, à partir d'une étude par effet Mössbauer, que les spins sont orientés parallèlement à l'axe c ($c = 6,7443 \text{ Å}$). Les paramètres hyperfins obtenus à

température ambiante, sur un spectre de cémentite extraite (46) figurent au tableau (III-12). Ils sont identiques, au déplacement isomérique près, à ceux qu'ont obtenus Bernas, Campbell et Fruchart sur de la cémentite de synthèse (49). L'effet quadrupolaire apparent est nul, aux erreurs d'expérience près.

Le spectre (*figure III-14*) ne permet pas de différencier les deux types d'atomes de fer. Ron et Mathalone (50) aboutissent à deux champs internes $H(\text{Fe}_{\text{II}})$ de 205 KOe et $H(\text{Fe}_{\text{I}})$ de 207 KOe qui ne sont pas significativement différents ainsi qu'à deux déplacements isomériques égaux à $(0,17 \pm 0,02)\text{mm/}$ Nous constatons, pour notre part, un léger élargissement du pic ν_6 compatible avec une différence très faible des champs internes des fers I et II. Les champs internes des atomes de fer se différencient dans les cémentites au bore comme le montrent les épaulements des spectres réalisés par Bernas et al. (49). Ceci suggère que l'égalité des champs internes de la cémentite résulte de termes qui sont dus à l'effet des atomes de carbone et qui se compensent dans ce cas particulier.

Nous avons effectué un spectre de cémentite au-dessus du point de Curie de façon à obtenir les effets quadrupolaires des deux sites. Le spectre (*figure III-15*) se présente sous la forme de deux raies élargies comportant des épaulements peu marqués. Un spectre, du même type, avait été obtenu par Huffman, Errington et Fisher (51) à 529°K et postérieurement à nos études (46) par Ron (50). Le spectre d'Huffman et coll. (51) semble moins bien résolu que le nôtre. Ceci a conduit ces derniers auteurs à considérer les raies correspondant aux fers I et II comme entrecroisées (*figure III-15*). Les résultats de (50) et (51) figurent au tableau III-13.

Tableau III-13

	$ EQ_I $ mm/s	$ EQ_{II} $ mm/s	$IS_{II} - IS_I$ mm/s
Huffman et al. (15)	0.520 ± 0.014	0.438 ± 0.008	0.168 ± 0.011
Ron et al. (14)	0.58 (négatif)	0.32	0.08

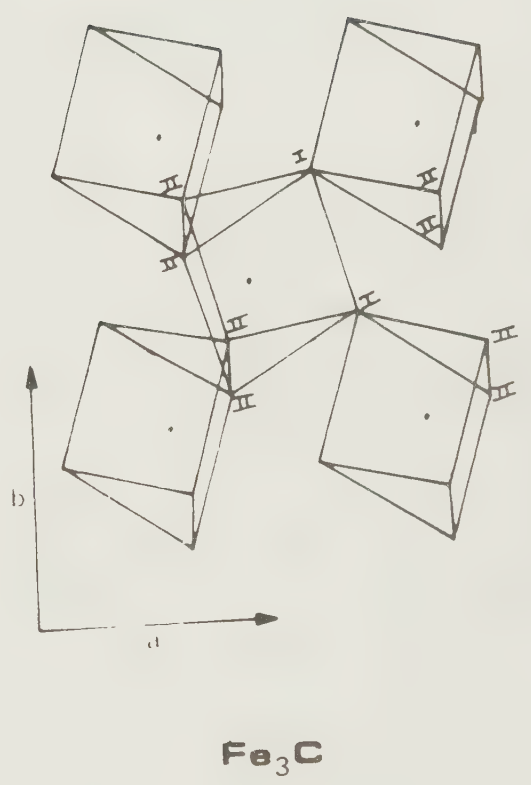
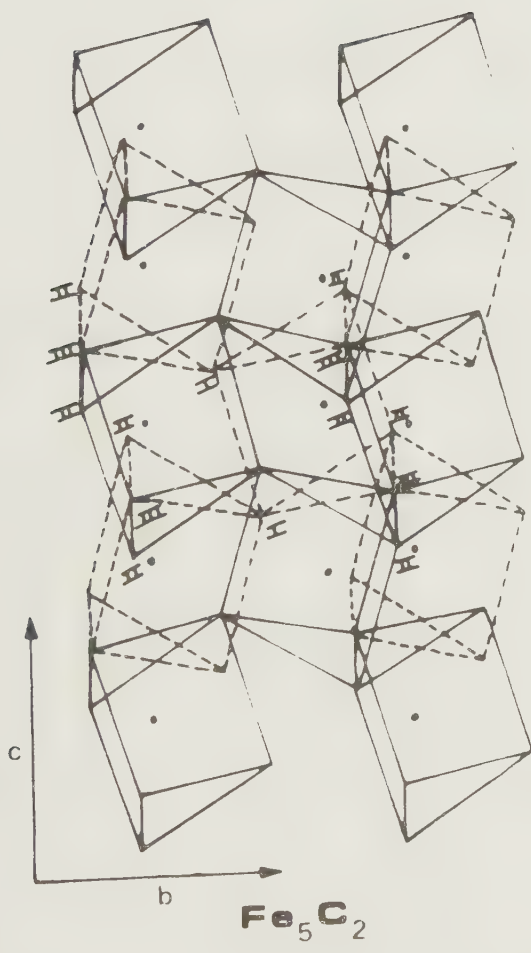


FIGURE III-13

Structure de la cémentite (a) et du carbure de Hägg (b)

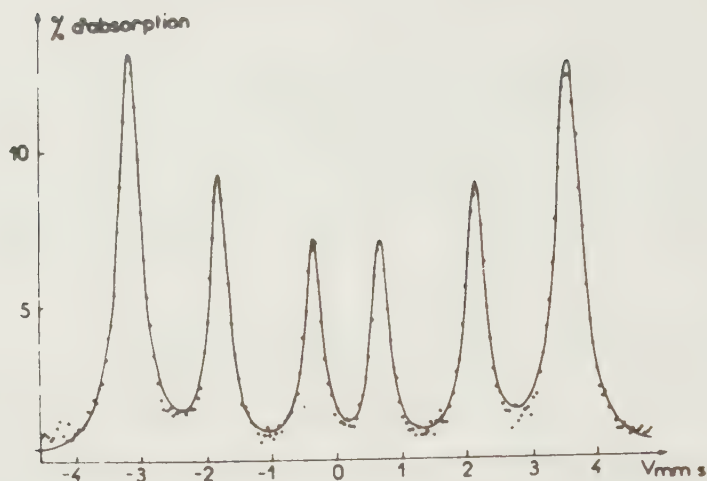


FIGURE III-14

Spectre Mössbauer de la cémentite effectué à la température ambiante.

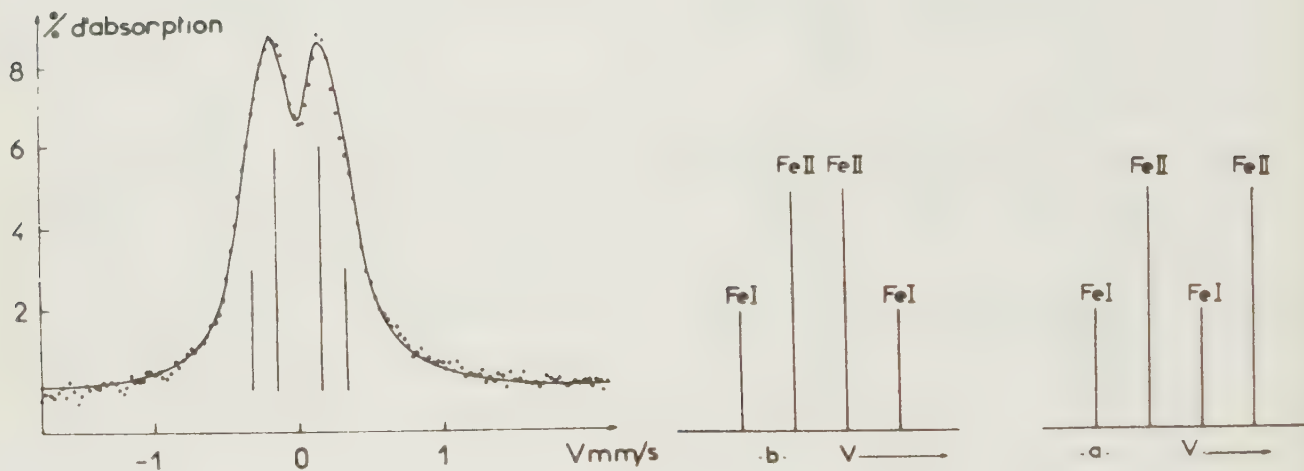


FIGURE III-15

Spectre Mössbauer de la cémentite à 503°K

Décomposition du spectre Mössbauer de la cémentite à 503°K en doublets relatifs à Fe_I et Fe_{II}

a) hypothèse d'Huffman

b) notre hypothèse

Tableau III-12

Produits	Température °K	Sites	Champs internes en KOe	Déplacement isomérique par rapport au fer métallique à température ambiante (mm/s)	Effet quadropolaire (en valeur absolue) mm/s
Fe_3C	298	I, II	208 ± 2	0.19 ± 0.02	
		I	0		0.67 ± 0.03
Fe_3C	503	II	0	$\text{IS}_{\text{II}} - \text{IS}_{\text{I}} = -0.01 \pm 0.03$	0.32 ± 0.01
		I	218 ± 2	0.26 ± 0.01	
Fe_5C_2	298	II	186 ± 2	0.23 ± 0.01	
		III	111 ± 3	0.17 ± 0.02	
		I		$\text{IS}_{\text{I}} - \text{IS}_{\text{II}} = 0.03 \pm 0.02$	0.79 ± 0.01
Fe_5C_2	539	II		$\text{IS}_{\text{II}} - \text{IS}_{\text{III}} = 0.09 \pm 0.03$	0.37 ± 0.01
		III		$\text{IS}_{\text{I}} - \text{IS}_{\text{III}} = 0.12 \pm 0.03$	0.45 ± 0.03

$|EQ_I|$ et $|EQ_{II}|$ représentent les valeurs absolues des effets quadrupolaires des fers I et II et $IS_{II} - IS_I$ leur différence de déplacement isomérique.

Les résultats de Huffman et coll. (51) conduisent à $IS_{II} - IS_I$ bien trop élevé si l'on tient compte du fait que $IS_{II} - IS_I$ est nul au-dessous du point de Curie. Nos résultats (tableau III-12) sont plus proches de ceux de Ron et al. bien que notre différence de déplacement isomérique soit plus faible.

Selon Huffman et al., la différence $IS_{II} - IS_I$ confirme le modèle de "donneurs" qui suppose que l'atome de carbone donne ses électrons p à la bande d du métal de transition. Fruchart et al. (49) notent, pour Fe_5C_2 et Fe_3C qu'il n'y a pas la variation corrélative attendue du champ interne et du déplacement isomérique dans le cadre de ce modèle. Fatseas (52) propose un diagramme de déplacement isomérique, applicable aux carbures qui permet de concilier des valeurs très différentes de champs internes et des valeurs peu différentes de déplacements isomériques.

Nos résultats assurent une continuité de $IS_{II} - IS_I$ au passage par le point de Curie. Il est raisonnable de penser que si IS_{II} et IS_I présentent des discontinuités à 485°K, celles-ci doivent être faibles et du même ordre de grandeur, ce qui entraîne une continuité de leur différence. A titre de comparaison, une discontinuité de 0.02 mm/s est observée au point de Curie T_c du fer métallique (53). Selon Maglic (54), cette variation résulte de l'une des singularités de Van Hove présente dans les bandes du fer. Elle est donc typique de la structure des bandes et ne saurait être expliquée par des variations de volume atomique ou de température de Debye au voisinage de T_c . Maksimov et coll. (55) n'ont pas pu résoudre le spectre paramagnétique de la cémentite ; ils obtiennent une valeur d'effet quadrupolaire de (0.45 ± 0.06) mm/s

Les valeurs négligeables des effets quadrupolaires apparents au-dessous de la température de Curie, montrent, sans calcul, que les axes principaux du tenseur gradient de champ électrique des atomes de fer I et II font avec l'axe c (direction du champ interne) un angle voisin de 55°. Ron et al. (50) obtiennent une valeur de 50° après des calculs complexes. Nous

discuterons les valeurs des paramètres hyperfins au paragraphe (III-2.1.3).

III.2.1.2 - Le carbure de Hägg de synthèse Fe_5C_2

Ce carbure, identifié par Sénateur et Fruchart (55) qui étudièrent également son analogie structurale avec Fe_3C , est isomorphe de Pd_5B_2 . Il peut également être décrit par l'empilement de nappes prismatiques. Schmitt (46) a montré que l'introduction périodique d'une faute de séquence, décrite plus loin, permet de passer de Fe_3C à Fe_5C_2 . Cette faute a pour effet d'amener en contact à chaque fois, deux nappes prismatiques, voisines de la cémentite. Le carbure Fe_5C_2 comporte trois types d'atomes de fer (*figure III-13*). Les distances fer-carbone sont calculées à l'aide des positions atomiques déterminées par Jack (43) (56).

- Les atomes de fer, notés Fe_I ont douze atomes de fer premiers voisins à 2,90 Å en moyenne ainsi que deux atomes de carbone à 1,98 et 1,99 Å et deux autres atomes de carbone à 2,62 et 2,81 Å.
- Les atomes de fer, notés Fe_{II} ont onze atomes de fer premiers voisins à 2,85 Å en moyenne et 3 atomes de carbone voisins situés à 1,97 Å, 2,00 Å et 2,22 Å. Le suivant est situé à une distance de 3.61 Å.
- Les atomes de fer, notés Fe_{III} ont douze atomes de fer premiers voisins à 2,82 Å en moyenne et quatre atomes de carbone voisins dont deux à 2,07 Å et deux à 2,08 Å.

Il y a 2 Fe_I et 2 Fe_{II} pour 1 Fe_{III} . Le carbure de Hägg, synthétisé par J.P. Sénateur (56) à partir d'oxyde de fer Fe_2O_3 dans un mélange gazeux ($\text{CO} + \text{H}_2$) contenant 30 % d'oxyde de carbone à 400°C, présente un point de Curie à 521°K. Le spectre (*figure III-16*) effectué à 296°K conduit aux paramètres figurant au tableau III-12, proches de ceux qu'ont obtenus Bernas et al. (49) et analogues à ceux qui ont été obtenus par Maksimov et coll. (55) postérieurement à cette étude. Les déplacements isomériques obtenus par Maksimov et coll. (55) sont en accord avec nos valeurs, mais différent de celles de Bernas et coll. (49). Seul le Fe_{III} dont la population est deux fois plus faible que

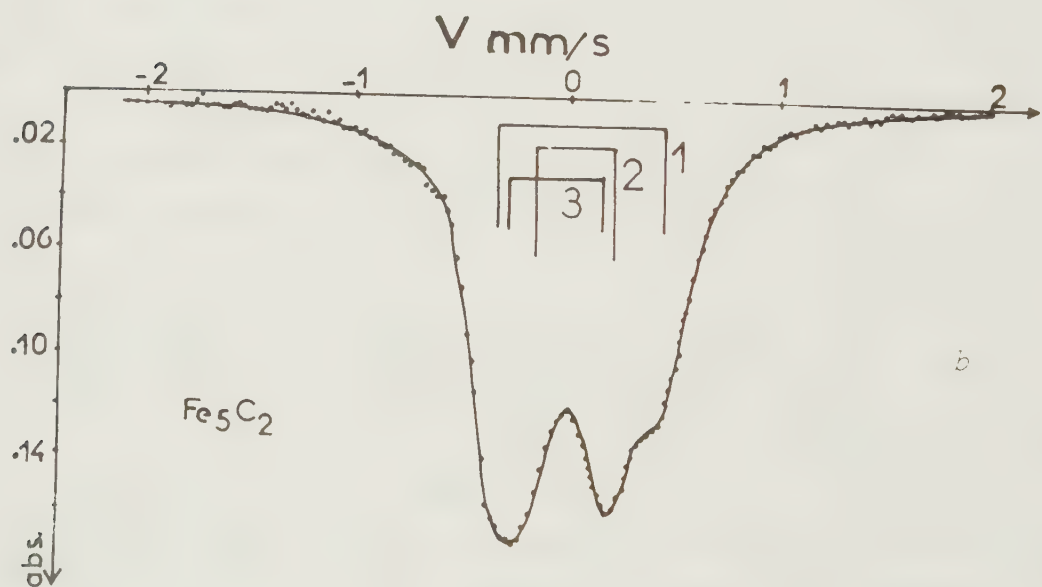
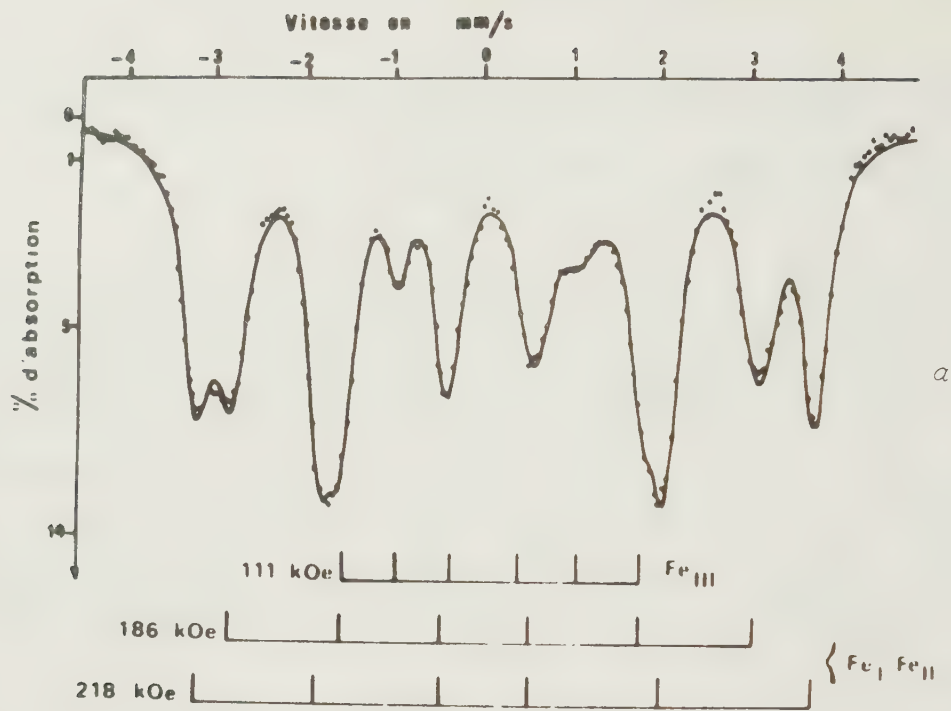


FIGURE III-16

Spectres Mössbauer du carbure de Hägg de
synthèse Fe_5C_2

a) à 296°K

b) à 539°K

celles des fers I et II peut être associé au site III. Il est nécessaire de faire des hypothèses sur les configurations électroniques des fers I et II pour attribuer les sites I et II. Maksimov et coll.(55) ont obtenu un spectre paramagnétique du carbure de Hägg. La gamme de vitesses qu'ils ont utilisée ne leur a pas permis de mettre en évidence les deux épaulements nettement visibles sur notre spectre (*figure III-16*). Ils obtiennent une valeur d'effet quadrupolaire de (0.43 ± 0.06) mm/s. Ils notent cependant que le doublet observé est asymétrique. Cette asymétrie est expliquée par la présence d'un pic dû à des particules de fer α , de l'ordre de 10 Å, superparamagnétiques. Cette interprétation est très contestable car ce pic n'est pas signalé au-dessous du point de Curie du carbure. Un spectre réalisé à 539°K, sous argon purifié pour éviter l'oxydation du carbure, dans l'état paramagnétique nous a permis d'obtenir les valeurs absolues des effets quadrupolaires des sites I et II et III (*figure III-16*). Les valeurs figurant au tableau (III-12) ont été attribuées de telle sorte que la différence de déplacement isomérique soit du même ordre au-dessous et au-dessus de la température de Curie. Nous avons obtenu les mêmes valeurs d'effet quadrupolaire des sites I et II en supposant que le spectre expérimental comporte seulement quatre raies au lieu de six.

Le tableau (III-12) montre d'ailleurs le très bon accord des différences de déplacement isomérique au-dessus et au-dessous du point de Curie. Huffman et coll. (51) ont obtenu un spectre paramagnétique de $(\text{Fe}_{1,1}\text{Mn}_{3,9})_5\text{C}_2$. Ces auteurs n'ont pas résolu les trois sites, ils obtiennent :

$$\left(\begin{array}{l} \text{EQ}_I = \text{EQ}_{II} = (0.548 \pm 0.004) \text{ mm/s} \\ \text{EQ}_{III} = (0.562 \pm 0.012) \text{ mm/s} \\ \text{IS}_{III} - \text{IS}_{I \text{ ou } II} = (0.172 \pm 0.008) \text{ mm/s} \end{array} \right.$$

Là encore la différence de déplacement isomérique est trop importante et de signe contraire à celle que l'on trouve au-dessous du point de Curie. Une étude est effectuée, en collaboration avec J.P. Sénateur, sur le composé $(\text{Fe}_{2,5}\text{Mn}_{2,5})\text{C}_2$. Le spectre que l'on obtient à la température ambiante est analogue à celui de Fe_5C_2 paramagnétique. Nous notons la similarité des effets quadrupolaires dans le carbure de Hägg et la cémentite. Le fait que le voisinage en carbone des fers I et II des deux carbures soit semblable peut amener à

supposer que le fer I correspond au site I et le fer II au site II. Nous verrons que les champs internes conduisent à la même indexation car nous pensons que les deux atomes de carbone proches voisins apportent des contributions similaires au champ interne. L'atome situé à 2,22 Å contribue-rait à une diminution du champ interne plus forte que celui situé à 2,62 Å.

III.2.1.3 - Discussion

Les paramètres hyperfins obtenus sur la cémentite et le carbure de Fe_3C présentent deux caractéristiques :

- une faible dispersion des déplacements isomériques
- des champs internes bien différenciés dans Fe_5C_2 et pratiquement identiques dans Fe_3C .

Ces deux faits semblent, à priori, incompatibles avec le modèle de donneurs sous sa forme la plus simple. Ce modèle admet un transfert d'électrons du métalloïde vers la bande d du métal. Bernas, Campbell et Fruchart (49) ont donné une description qualitative qui permettrait de réconcilier ces faits. Ce modèle admet que les orbitales d σ correspondant aux liaisons métal-métal sont essentiellement identiques à celles du fer métallique alors que les orbitales d γ correspondant aux liaisons métal-métalloïde sont fortement hybridées avec les orbitales sp du métalloïde. Les électrons de cette dernière bande seraient de caractère d au voisinage de l'atome métallique et de caractère sp au voisinage du métalloïde. Un diagramme de déplacement isomérique, récemment proposé par Fatseas (57), permet de comprendre la faible dispersion des déplacements isomériques dans ce type de composés.

Avant de discuter les valeurs de déplacements isomériques, champs hyperfins, effets quadrupolaires, nous présenterons les divers calculs de bandes du fer métallique. Les différentes contributions au champ hyperfin du fer métal sont en effet utiles à la compréhension des champs hyperfins des carbures.

III.2.1.3.1 - Calculs de bandes du fer métallique

Seuls trois calculs de bandes du fer métallique conduisent actuellement à un bon accord avec les résultats expérimentaux tels que le facteur de forme de diffusion des rayons X, les fréquences de Haas-Van Alphen, la densité des électrons 4s au noyau obtenue par des spectres de conversion interne dans le fer métallique. Les calculs théoriques des bandes du fer métal sont dus à Wakoh et Yamashita (58), Duff et Das (60) et Tawil, Callaway (65), (66).

Les contributions directes ou indirectes au champ magnétique interne proviennent des électrons internes (de coeur) de l'atome de fer (de 1s à 3s, 3p) et des électrons de bandes (3d, 4s, 4p). Comme la structure de bandes dépend du spin, il existe un certain nombre d'électrons appartenant à ces dernières qui ne sont pas appariés. La plus grande partie de ces électrons sont de type d mais certains d'entre eux ont un caractère s et contribuent alors fortement au champ interne total.

La structure de bandes du fer comporte une bande sp large qui chevauche une bande d étroite. Il en résulte une hybridation entre ces bandes. Les calculs de Duff et Das et ceux de Tawil et Callaway utilisent une configuration atomique $3d^7 4s^1$ généralement admise pour le fer métallique, alors que Wakoh et Yamashita aboutissent à $3d \ 6.782 \ 4p \ 0.629 \ 4s \ 0.589$. Duff et Das obtiennent une largeur de bande d supérieure à celles qu'obtiennent les autres auteurs, cependant ces auteurs obtiennent le meilleur accord du facteur de forme de diffusion des rayons X avec l'expérience. Les résultats les plus importants pour la spectrométrie Mössbauer concernent la densité d'électrons s au noyau de l'atome de fer.

Les calculs effectués par ces auteurs conduisent à diverses valeurs de la constante α qui figure dans l'expression du déplacement isomérique

$$IS = \alpha |\psi(0)|^2 + \text{constante}$$

Wakoh et Yamashita obtiennent $\alpha = -0.19 \text{ a}_0^3$ alors que Duff et Das obtiennent -0.32 a_0^3 . La valeur retenue par Ingalls (61) conduit à un bon accord avec

l'expérience pour $\alpha = -0.37 \text{ a}_0^3$. L'étude de cristaux de KMgF_3 dopés en fer⁵⁷ et irradiés par des rayons gamma (62) a conduit à $\alpha = (-0.34 \pm 0.04) \text{ a}_0^3 \text{ mm/s}$. Callaway et Tawil n'ont pas actuellement donné une valeur de α . Les calculs de Duff et Das semblent jusqu'alors en meilleur accord avec les résultats expérimentaux que ceux des autres auteurs. Cependant Duff (96) a récemment calculé $\alpha = (-0.23 \pm 0.02) \text{ a}_0^3 \text{ mm/s}$ à partir de KFe_3F_6 et d'un sel ferreux et contesté les résultats de (62). Les calculs de ces divers auteurs divergent essentiellement en ce qui concerne le champ hyperfin du fer métallique (-340 KOe). L'explication des champs internes observés dans les composés ferromagnétiques repose sur deux termes principaux :

- le terme de contact de Fermi H_c fortement négatif. Il est dû à la polarisation des électrons 1s, 2s, 3s par les électrons d de l'atome de fer. L'interaction coulombienne entre électrons à spins parallèles est réduite par le terme d'échange. Il en résulte que la polarisation des électrons s au noyau est opposée à celle des électrons d. Le terme H_c est proportionnel au moment de l'atome considéré et il est prépondérant dans le champ interne total.

- un terme dû à la polarisation des électrons de conduction $4s, H_{\text{CEP}}$, dont la contribution est plus mal connue. Il intervient par un terme de contact analogue au précédent mais il est modifié par l'hybridation de ces électrons et des électrons d.

Les autres contributions au champ interne (orbitales et dipolaires) sont négligeables dans le cas du fer métal.

La contribution de coeur calculée par Wakoh et Yamashita vaut -356 KOe . Duff et Das obtiennent une valeur voisine de -400 KOe . Ces derniers auteurs obtiennent d'abord une valeur de -447 KOe . Le caractère itinérant plus marqué de la fonction d'onde (bande d plus large) tend à augmenter le champ hyperfin (en valeur absolue). Cette contribution doit, en fait être diminuée d'environ 10 % pour inclure entre autres une polarisation de spin indirecte résultant de la densité des spins 2p et 3p.

La divergence entre les auteurs provient du second terme qui donne la contribution de bandes. Soit $\rho_b(o)$ la densité d'électrons 4s au noyau provenant des électrons appartenant aux bandes et $\rho_b \uparrow(o)$ et $\rho_b \downarrow(o)$ les densités qui correspondent aux électrons à spins parallèles et antiparallèles aux spins majoritaires de l'atome. Le spectre de conversion interne de la transition de 14,4 KeV d'atomes de fer⁵⁷ diffusés dans du fer métallique a permis à Shinohara et Fujioka (67) d'obtenir $\rho_b(o) = (5.53 \pm 0.46) a_o^{-3}$. Cette valeur représente la somme $\rho_b \uparrow(o) + \rho_b \downarrow(o)$ alors que la contribution au champ interne est proportionnelle à $\rho_b \uparrow(o) - \rho_b \downarrow(o)$. Wakoh et Yamashita obtiennent $\rho_b(o) = 5,178 a_o^{-3}$, Duff et Das 4,819 a_o^{-3} et plus récemment Tawil et Callaway trouvent 5,823 a_o^{-3} . Wakoh et Yamashita trouvent une contribution de bande de - 52 KOe au champ interne alors que Duff et Das obtiennent 33,1 KOe pour un moment magnétique de 2,19 μ_B . Tawil et Callaway trouvent également - 50 KOe. Pour ces derniers, l'hybridation des bandes "3d" et "4s-p" tend à réduire $\rho_b(o)$ mais cette diminution est partiellement compensée par l'introduction d'électrons à caractère s dans la bande de type 3d. Duff et Das détaillent le calcul de cette contribution. Elle vaut 57,7 KOe pour un moment magnétique de 2,06 μ_B qui est obtenu par un déplacement en énergie de la bande de spin minoritaire. Cette valeur résulte des contributions des électrons non appariés (177 KOe) et des électrons appariés (- 144 KOe) dues à l'hybridation et à l'interaction d'échange. L'augmentation de la contribution totale, lorsque le moment magnétique passe de 2,19 μ_B à 2,06 μ_B , résulte de l'hybridation s - d plus forte pour les électrons à spins minoritaires, lorsque la bande correspondante se déplace vers les basses énergies. Cette hybridation réduit la densité de charge des électrons s minoritaires et augmente la contribution de bande totale. Selon Duff et Das, elle réduit la polarisation des électrons 4s mais n'en change pas le signe. Selon Koenig (91) ce mécanisme d'hybridation doit vraisemblablement conduire à une polarisation de spin négative des états de conduction. Campbell, après examen des champs hyperfins d'impuretés telles que le cuivre dans le fer, aboutit à la conclusion que la polarisation des électrons de conduction dans le fer est négative (92). La polarisation des électrons 4s a été déterminée expérimentalement par effet Mössbauer et résonance magnétique nucléaire par M.B. Stearns (93), (94), (95). La polarisation qu'elle obtient est prépondérante et négative sur les premiers et seconds voisins d'un atome de fer. Elle indiquait (93), (94)

que la polarisation totale était positive et comprise entre 0,05 et 0,08. Dans son dernier article (95) elle trouve au contraire une polarisation totale de $(- 0,005 \pm 0,01)$ qui est obtenue à partir de mesures de champs hyperfins sur des mésons μ^+ dans le fer. Ces mesures permettent d'étendre la courbe de polarisation des électrons de conduction à des distances plus proches que celle des premiers voisins et conduisent à une réduction de la polarisation totale. Les résultats expérimentaux ne permettent pas de trancher nettement entre une polarisation totale positive (Duff et Das) ou négative (autres auteurs).

Nous pouvons néanmoins déduire de cette discussion les variations de la contribution de bande au champ hyperfin lorsque l'hybridation "4s-p", "3d" devient très forte. Il est raisonnable de penser que si la polarisation des électrons 4s est positive, elle est plus faible que celle calculée par Duff et Das comme le montre les résultats de Stearns (95). L'hybridation s-d réduit la polarisation des électrons 4s. Pour Duff et Das cette réduction est insuffisante pour changer le signe de la polarisation totale de ces électrons. Pour les autres auteurs au contraire, elle change ce signe.

III.2.1.3.2 Déplacements isomériques

Le diagramme de Fatseas (*figure III-17*) s'appuie sur les calculs de bandes de Wakoh et Yamashita. Même si la valeur de α (paragraphe précédent) déduite par ces auteurs n'est pas en bon accord avec la valeur expérimentale, il apparaît que l'introduction d'électrons 4s et 4p conduit à une modification qualitative du diagramme de Walker, applicable aux carbures où l'on note la présence d'orbitales d et sp hybridées. L'effet du diagramme de Fatseas est de modifier les pentes des droites du type $(3d^{6.8})N4s$ ou $(3d^{6.8})N4s$ ou $(3d^9)N4s$ où N4s représente le nombre d'électrons 4s. De cette façon, le déplacement isomérique est beaucoup moins sensible au

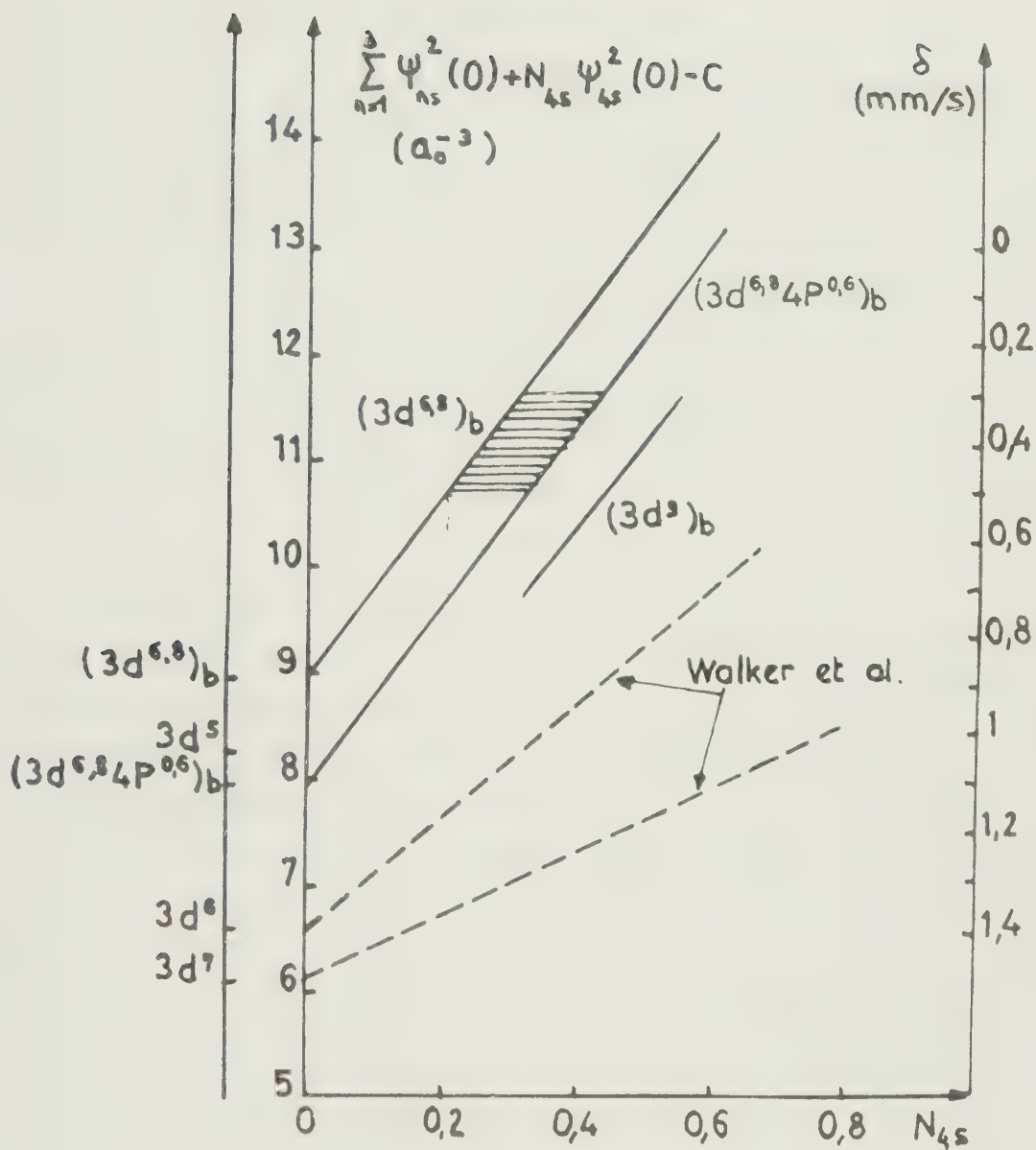


FIGURE III-17

Diagramme de configuration électronique-déplacement isomérique (δ) proposé par Fatseas (57)
 La constante c est égale à $11,873 a_0^{-3}$
 (a_0 est le rayon de l'orbite de Bohr)

nombre d'électrons 3d et beaucoup plus sensible au nombre d'électrons 4s. Le modèle de donneurs reste inapplicable dans sa forme la plus simple : un transfert d'électrons du métalloïde vers la bande d ne conduirait pas à une forte variation de déplacement isomérique et entraînerait bien une diminution des champs hyperfins. Cependant, il ne pourrait expliquer la diminution du déplacement isomérique observée dans Fe_5C_2 . Le déplacement isomérique est modifié par l'existence d'une hybridation plus ou moins forte selon le nombre et la distance des atomes de carbone proches voisins. La bande "d-sp" hybride perd de plus en plus son caractère d avec l'hybridation. Il en résulte, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, une diminution de $\rho_b(0)$. Cette diminution est partiellement compensée par l'introduction d'électrons à caractère s dans les orbitales de Bloch des bandes "d". Cette compensation doit d'ailleurs être d'autant plus importante que l'hybridation est forte. Ce dernier terme devrait compenser et même dépasser la diminution directe de $\rho_b(0)$ liée à l'hybridation car il est nécessaire d'admettre que le nombre "véritable" (70) d'électrons 4s a augmenté. Ceci rendrait compte de la diminution des déplacements isomériques lorsque le champ hyperfin décroît. Dans ce cas, nous supposons qu'il y a apport d'électrons "4s" lorsque la distance Fe-C diminue au-delà d'une certaine valeur critique. Cette hypothèse est d'ailleurs cohérente avec d'autres observations effectuées sur les siliciures et les germaniures de fer (63) : en effet des résultats analogues sont observés (64) dans la variété monoclinique de FeGe. Les champs internes des trois types d'atomes de fer décroissent selon le degré d'hybridation des orbitales "d" et "sp" alors que les déplacements isomériques sont faiblement dispersés et diminuent de la même façon que dans Fe_5C_2 (de 0.34 à 0.27 mm/s). L'identité des déplacements isomériques et des champs internes dans la cémentite n'est pas sans poser de problèmes. Les déplacements isomériques des fers I et II de Fe_3C se situent entre ceux des fers II et III de Fe_5C_2 . Ceci pourrait s'expliquer en considérant que les fers I et II de la cémentite ont moins d'atomes de carbone proches voisins que les fers II et III de Fe_5C_2 mais que ceux-ci sont plus proches. Il en résulterait une hybridation plus forte dans la cémentite.

III.2.1.3.3 - Champs hyperfins

Les champs hyperfins, dans les carbures étudiés, ont été discutés par certains auteurs soit en terme de relations expérimentales (49), soit à l'aide d'une relation empirique (68), (69). Il est également possible de discuter ceux-ci par référence aux calculs de bandes du fer.

Ino et coll. (68) ont proposé une relation entre le champ hyperfin H et le nombre n d'atomes de carbone proches voisins dans les solutions interstitielles fer-carbone et dans les carbures de fer. Cette relation, également retenue par Fatseas (69) s'écrit :

$$H = H_{Fe} - K(r)n \quad (III-17)$$

où H_{Fe} (= 330 KOe) représente le champ interne du fer $^{\alpha}$ et $K(r)$ est, selon Fatseas (69) une constante de proportionnalité qui varie approximativement comme $1/r^3$ pour différents composés et est, de manière approchée, insensible à la symétrie des sites de fer. Aussi bien dans (68) que dans (69) la notion d'atomes proches voisins est relativement floue. En outre, les composés (Fe_3C , Fe_4N , FeB , Fe_2B) retenus par Fatseas (69) pour établir la variation en $1/r^3$ paraissent insuffisants. En effet $K(r)$ vaut 22 KOe pour $r = 2,18 \text{ \AA}$ dans Fe_2B alors que $K(r)$ vaudrait 55 KOe pour une distance de $2,07 \text{ \AA}$ et le même nombre de voisins dans Fe_5C_2 . Si une relation, du type (III-17) doit être retenue, il faut considérer que K est une constante dépendant du métal-loïde seulement et fixer la valeur de n de telle sorte que les atomes de métal-loïde considérés comme proches voisins soient situés à une distance permettant l'hybridation de leurs orbitales avec celles du fer. Ino propose une valeur de K de l'ordre de 60 KOe dans le cas du carbone. Reprenant les valeurs présentées par ces auteurs, nous montrerons qu'ils ont appliqué la relation (III-17) à des cas où elle est en défaut (tableau III-14).

Dans le cas de la martensite Fe-C, Génin (1) a montré que les résultats obtenus par Ino et al. étaient mal interprétés dans la mesure où

la martensite étudiée était déjà vieillie. Ainsi le site attribué à un atome de fer ayant un atome de carbone proche voisin correspond, en fait, à plusieurs atomes de carbone proches voisins. Le champ qui devrait figurer à la première ligne du tableau vaut 340 KOe (37) pour une martensite contenant 9 at.% de carbone. On en déduit une valeur de K de l'ordre de - 10 KOe. De plus, les valeurs de 265 et 194 KOe attribuées au carbure ϵ et au carbure de Hägg obtenus par revenu d'une martensite Fe-C correspondent, comme nous l'indiquerons plus loin, à des interprétations erronées des spectres car elles reposent sur l'utilisation du seul effet Mössbauer. L'étude que nous avons effectuée (45) sur le carbure ϵ ferromagnétique contenant une teneur en Si de 1 at. % conduit à des champs internes de 230 et 174 KOe correspondant à des atomes de fer ayant 2 et 3 atomes de carbone proches voisins. Seules les valeurs des champs internes du carbure de Hägg de synthèse doivent être retenues. Afin que le calcul de K dans Fe_5C_2 soit cohérent avec celui qui a été fait dans la cémentite, il aurait fallu, dans ce dernier cas, prendre deux et trois atomes de carbone proches voisins.

Le tableau (III-14) montre alors clairement que la relation (III-17) ne peut être appliquée à la martensite Fe-C et qu'elle s'applique grossièrement aux carbures avec une valeur moyenne de K de 54 KOe, les valeurs vraies s'étendant de 41 à 73 KOe.

Nous pouvons dans ces conditions revenir sur la relation empirique (III-17) en la remplaçant par :

$$H = H_0 - \sum_i K(r_i) n_i \quad (\text{III-18})$$

où $K(r_i)$ est la réduction de champ interne due à un atome de carbone situé à la distance r_i et n_i le nombre d'atomes de carbone situés à la même distance.

Nous avons cherché à tester cette relation en supposant que $K(r)$ varie comme $1/r^3$ puis comme $e^{-\alpha r}$ (intégrale de recouvrement). Il est en effet nécessaire que K varie suffisamment vite avec r pour que ce calcul soit cohérent avec l'influence localisée de l'atome de carbone. Si une relation du type (III-18) est valable, nous devons déduire une valeur unique ou des valeurs peu dispersées de H_0 à partir des cinq champs internes obtenus.

TABLEAU (III-14)

Composé	Sites	H_i (Koe)	$(H_{Fe} - H_i)$ Koe	n	$\frac{(H_{Fe} - H_i)}{n}$ Koe	
					Valeurs proposées par (68)	Nos valeurs
Martensite Fe - C	1 voisin carbone	265	65	1	65	~ 10 (37)
	2 voisins carbone au moins					~ 26 (37) au plus
Carbure ϵ		~ 265	~ 65	1	~ 65	50 52 (45)
Carbure X (Fe_5C_2)	I, II	194	136	2	68	-
	I	184	146	2	73	73 ou 49
	II	222	108	2	54	54
	III	110	220	4	55	55
Cémentite Fe_3C	I, II	208	122	2	61	61 41

Dans le cas d'une variation en $1/r^3$, nous posons $K(r) = K/r^3$. K est déterminé à l'aide du site I de Fe_3C et du site III de Fe_5C_2 . Il vient $K = 584 \text{ KOe} \times \text{\AA}^3$. Nous obtenons alors les valeurs de H_O qui figurent au tableau (III-15). Ce tableau rappelle également les distances fer-carbone que l'on trouve dans les deux carbures (tableau III-15 bis)

Tableau (III-15)

	$K(r)$	K/r^3	$Ke^{-\alpha r}(1)$	$Ke^{-\alpha r}(2)$	$Ke^{-\alpha r}(3)$
Fe_3C	$H_O^I \text{ KOe}$	384	378	479	331
	$H_O^{II} \text{ KOe}$	391	360	415	332
Fe_5C_2	$H_O^I \text{ KOe}$	400	388	482	345
	$H_O^{II} \text{ KOe}$	377	379	473	332
	$H_O^{III} \text{ KOe}$	384	340	417	295

Tableau (III-15 bis)

	Distances fer-carbone en $\text{\AA}$				
Fe_3C	Fe_I	1,97	1,99	2,85	3,50
	Fe_{II}	2,03	2,04	2,37	3,57
Fe_5C_2	Fe_I	1,98	1,99	2,62	2,91
	Fe_{II}	1,98	2	2,22	3,61
	Fe_{III}	2,07	2,07	2,08	2,08

Pour obtenir les deux constantes de la variation en $e^{-\alpha r}$, nous comparons les champs internes des fers I et II du carbure de Hägg et les fers I de Fe_3C et de Fe_5C_2 . Si nous supposons que $K(2,85)$ est négligeable (inférieur à 3 KOe) nous obtenons $K(r) = 32 e^{-\alpha (r - 2,22)}$ et $\alpha \simeq 4$ (colonne (1) du tableau III-15). Si nous supposons que déjà $K(2,62)$ est négligeable, nous obtenons alors $\alpha \simeq 6$ (colonne (2) du tableau III-15). Enfin, afin de comparer les relations (III-17) et (III-18) nous déterminons α par la condition que $H_O^I(\text{Fe}_3\text{C}) = 331 \text{ KOe}$ ($\alpha \simeq 2,5$) (colonne (3) du tableau III-15). Ces calculs montrent que le champ H_O déduit pour l'atome de fer III de Fe_5C_2 est toujours trop faible pour les variations de $K(r)$ choisies. Il faudrait alors augmenter $K(2,08)$ en conservant des valeurs analogues pour $K(r \sim 1,97 \text{ Å})$. Ceci impliquerait une décroissance moins rapide pour $r < r_c$ ($2,05 \text{ Å}$) que pour $r > r_c$. Ces calculs montrent, en outre, pourquoi la relation empirique (III-17) s'applique grossièrement. Une relation du type (III-18) conduit à des valeurs de H_O relativement peu dispersées pour les atomes de fer I et II de Fe_3C et Fe_5C_2 . L'ordre relatif des champs internes reste le même à 77 et à 296°K. A 77°K, les champs H_I et H_{II} de la cémentite sont cependant plus proches de H_I du carbure de Hägg qu'à 296°K (55). Ces derniers faits seraient bien pris en compte par la relation (III-18) si les distances restaient comparables à celles qui sont obtenues à la température ambiante. On obtiendrait alors des valeurs H_O^I , H_O^{II} de Fe_3C , H_O^I , H_O^{II} de Fe_5C_2 plus proches à 77 qu'à 296°K. Cependant, la valeur H_O^{III} de Fe_5C_2 resterait trop faible. Les rapports T/T_c valent respectivement pour Fe_3C et Fe_5C_2 0,159 et 0,148 à 77°K et 0,61 et 0,57 à 296°K. Ces faits justifient les comparaisons entre champs hyperfins que nous effectuons à la température ambiante.

Bernas, Campbell et Fruchart (49) ont établi une relation physiquement plus intéressante. Ils ont montré que, dans Fe_3C et Fe_5C_2 , le rapport du champ interne moyen au moment magnétique moyen par atome de fer vaut $130 \text{ KOe}/\mu_B$. Cette relation est également vérifiée dans les cémentites au bore $\text{Fe}_3(\text{C B}_{x/1-x})$. Ces auteurs ont suggéré que la constance de ce rapport résulte du fait que la distribution des moments magnétiques conserve le même rayon effectif et que l'effet des électrons de conduction est soit faible,

soit proportionnel à l'aimantation totale.

Nous supposons comme Bernas et al. (70) que les électrons "3d" du fer et les électrons s et p du métalloïde participent à une bande commune fortement hybridée. Nous admettons alors qu'une hybridation plus forte entraîne une diminution du champ interne par l'intermédiaire d'une polarisation plus faible des électrons d. De plus, la contribution due au caractère s de la bande hybride est positive. Elle tend donc également à diminuer le champ interne. Cependant, nous admettons, comme dans la discussion du déplacement isomérique, que le nombre d'électrons 4s augmente, lorsque la distance fer-carbone diminue. Ces électrons pourraient alors conduire à une contribution négative plus forte au champ interne. Il pourrait alors y avoir compensation, au-dessous d'une certaine distance critique entre la diminution du champ interne liée à la polarisation des électrons "d" et l'augmentation de la contribution totale des électrons de conduction. Nous situerions cette distance critique environ entre 2 et 2,06 Å. En effet, le champ interne du fer III du carbure de Hägg est très fortement réduit ; ceci suggère qu'il n'y a pas pour cet atome la compensation que nous supposons. Ceci pourrait expliquer l'égalité des champs internes des fers I et II de la cémentite. Cette explication qualitative est aussi en accord avec l'augmentation du champ hyperfin dans les cémentites au bore (49). Le nombre d'électrons du métalloïde qui participe à l'hybridation est en effet plus faible. Un modèle de donneurs permet également d'interpréter ces résultats. Il faut supposer alors qu'en plus du transfert d'électrons du métalloïde vers la bande "d", il y a un transfert du métalloïde vers la bande "4s" d'autant plus fort que la distance fer-carbone est faible. Les atomes de fer ayant le plus grand nombre d'atomes de carbone proches voisins auraient alors un champ interne et un déplacement isomérique plus faibles. L'hybridation "s-d" devrait néanmoins conduire, en deçà d'une distance critique, au même phénomène de compensation entre le champ de contact dû à l'hybridation et le champ de contact dû à la polarisation des électrons 4s.

En conclusion, nous supposons que :

- le nombre "véritable" d'électrons 4s augmente
- la diminution de $\rho_b(o)$ peut être compensée par le caractère s plus marqué de la bande hybride. Il en résulterait une diminution du déplacement isomérique
- la polarisation de la bande hybride est réduite. Il en résulte une diminution de la contribution de coeur au champ hyperfin. Cette diminution serait compensée d'autant plus fortement que la distance fer-carbone est faible. L'hybridation conduirait à une contribution des électrons "4s" au champ hyperfin de plus en plus négative.

III.2.1.3.4 - Effets quadrupolaires

Rappelons (paragraphe III.2.1.1 et III.2.1.2) que pour les deux carbures les effets quadrupolaires apparents possèdent des valeurs très faibles au-dessous des points de Curie alors qu'ils présentent des valeurs élevées dans l'état paramagnétique. Cette propriété constitue un caractère commun à Fe_3C et Fe_5C_2 . Elle peut évidemment être expliquée par une faible valeur du facteur angulaire $\frac{(3 \cos^2\theta - 1)}{2}$, où θ est l'angle entre l'axe principal du tenseur gradient de champ électrique et le champ magnétique interne. Il faudrait alors que, quel que soit le site de fer considéré, cet angle soit voisin de 55° ou 135° . Il est donc raisonnable de penser que ce fait est lié à la structure en nappes prismatiques des deux carbures. Pour éprouver cette hypothèse nous avons calculé la contribution du réseau au gradient de champ électrique total. Ce gradient comporte en général deux contributions.

- l'une est due aux électrons de valence q_v . Elle nécessite la connaissance des fonctions d'onde électronique. Le calcul tient compte d'une part du mélange covalent entre les orbitales externes incomplètes du cation et celles de l'anion, d'autre part de la distorsion des couches pleines par les orbitales des anions entourant le cation. Cette contribution s'écrit alors $q_v (1 - R)$ où R est un facteur d'écran de Sternheimer, inférieur à 1, qui vaut 0,32 pour Fe^{2+} .

- l'autre q_L est due aux charges du réseau. Le composé est alors considéré comme un ensemble de charges positives plongé dans un gaz d'électrons de conduction. Cette contribution est calculée en supposant les charges ponctuelles localisées aux noeuds du réseau. La contribution due aux électrons de conduction à l'intérieur de la cellule de Wigner-Seitz (71) comprend un terme prépondérant de volume et un terme dû à la surface de Fermi proportionnel à q_L . Cette contribution q_L est augmentée par l'intermédiaire de la distorsion des couches pleines de l'atome considéré ; elle se met sous la forme $q_L(1 - \gamma^\infty)$ où γ^∞ est le facteur d'anti-écran de Sternheimer qui vaut - 9,14 pour Fe^{3+} et - 6,68 pour Fe^{2+} . Le gradient total s'écrit alors :

$$q = \alpha q_L + (1 - R) q_V \quad (III-19)$$

où α tient compte à la fois de l'effet d'anti-écran dû aux charges du réseau et aux électrons de conduction extérieurs à la cellule de Wigner-Seitz et de l'effet des électrons de conduction intérieurs à celle-ci.

Le calcul que nous effectuons néglige le terme $(1 - R)q_V$. Il est valable dans le cas d'effets quadrupolaires faibles observés dans les structures à caractère métallique (de l'ordre de quelques 0,1 mm/s) et est destiné à refléter l'effet de la structure. Nous avons effectué ce calcul afin de suivre les variations de θ en faisant diverses hypothèses sur les charges respectives des atomes de fer et de carbone.

Le tableau (III-16) indique les résultats obtenus pour la cémentite. Nous avons supposé que le carbone est chargé positivement. L'hypothèse inverse ne modifierait pas la position des axes de gradient de champ électrique ni le signe des rapports d'effets quadrupolaires obtenus. Le calcul a été effectué dans trois cas :

- les atomes de fer portent tous la même charge
- l'atome de fer I a une charge double de celle du fer II
- les atomes de fer ont des charges proportionnelles au nombre d'atomes de carbone proches voisins

Le même calcul a été effectué (tableau III-17) pour Fe_5C_2 dans deux cas, dont l'un est identique au dernier cas précédent. Pour le second calcul, l'atome de fer III a une charge double de celle des fers I et II. q est une charge quelconque, θ^a , θ^b , θ^c représentent les angles formés par l'axe principal z du tenseur gradient de champ électrique et un système d'axes orthogonaux a , b , c . Pour la cémentite a , b , c valent respectivement 4,5248 Å, 5,0896 Å, 6,7443 Å. Le carbure de Hägg est monoclinique avec $a' = 11,562$ Å, $b' = 4,5787$ Å, $c' = 5,0585$ Å et $\beta = (\widehat{a, c}) = 97^\circ 44'$ (43), (56). Nous avons utilisé un système orthogonal a , b , c tel que les axes a et b des deux carbures se correspondent (72). Nous avons pris $a = b'$ et $b = c'$. Les rapports du type EQ_O/EQ_{II} valent :

$$q_L^I/q_L^{II} \times \left(\frac{1 + \eta_I^2/3}{1 + \eta_{II}^2/3} \right)^{1/2}$$

avec

$$q_L^I = \left(\frac{\partial^2 V^L}{\partial z^2} \right)_O^I$$

(chapitre I) ; η_I est le paramètre d'asymétrie calculé pour le site I (id Fe II). Le rapport EQ_I/EQ_{II} calculé pour la cémentite donne $EQ_I > EQ_{II}$ comme le rapport expérimental ; de plus son signe est conforme aux résultats de Ron et al. (50). Le même rapport est beaucoup plus faible, dans le cas de Fe_5C_2 mais donne encore EQ_I légèrement supérieur à EQ_{II} . Le rapport EQ_I/EQ_{II} calculé, pour Fe_5C_2 est très supérieur au rapport expérimental (tableau III-12). Le calcul effectué est d'autant plus en défaut qu'un atome de fer a plus d'atomes de carbone proches voisins.

Les valeurs de θ sont peu sensibles aux rapports de charges choisis. Nous constatons, de plus, que les angles θ^a et θ^b sont respectivement voisins de 40° et de 55° (ou de leurs suppléments) quel que soit le site de fer envisagé. L'angle θ^c varie plus fortement d'un atome de fer à l'autre mais reste voisin de 90° pour le fer I, et de 70° pour le fer II dans les deux structures quel que soit le rapport des charges. Un accord avec les résultats expérimentaux serait obtenu si la direction du champ interne était celle de l'axe b , ce qui ne semble pas être le cas.

TABLEAU (III-16)

Fe₃C : calculs de q_L

Charges	Fe _I	- q	- q	- 1,5 q
	Fe _{II}	- q	- 2q	- q
	C	3q	4q	4q
Résultats	EQ _I /EQ _{II}	- 1,46	- 1,35	- 1,53
	$\theta_I^{a \circ}$	37°30'	35°15'	38°39'
	$\theta_I^{b \circ}$	52°30'	54°45'	51°21'
	$\theta_I^{c \circ}$	90°	90°	90°
	$\theta_{II}^{a \circ}$	38°31'	38°38'	38°3'
	$\theta_{II}^{b \circ}$	58°42'	59°42'	58°10'
	$\theta_{II}^{c \circ}$	69°54'	68°24'	70°41'

TABLEAU (III-17)

Fe₅C₂ : calculs de q_L

Charges	Fe _I	- q			- q		
	Fe _{II}	- q			- 1,5 q		
	Fe _{III}	- 2q			- 2q		
	C	3q			3,5 q		
Résultats	EQ _I /EQ _{II}	- 1,18			- 1,17		
	EQ _I /EQ _{II}	6,1			8,9		
		Fe _I	Fe _{II}	Fe _{III}	Fe _I	Fe _{II}	Fe _{III}
	θ ^a	140°	140°25'	41°56'	139°54'	139°12'	52°16'
	θ ^b	50°6'	57°49'	123°17'	49°48'	59°17'	116°49'
	θ ^c	88°54'	65°56'	49°29'	88°12'	69°31'	67°35'

Il nous paraît néanmoins que ce calcul explique pourquoi les comportements des effets quadrupolaires sont analogues dans les deux structures. Il est vraisemblable que la contribution des électrons de valence n'est pas négligeable. Ces résultats nous conduisent à conclure à la similarité des fers I et II des deux carbures du point de vue de leurs effets quadrupolaires. Maksimov et coll. (55) interprètent leurs résultats en supposant l'existence d'une seule valeur d'effet quadrupolaire pour les divers types d'atomes de fer dans les deux structures. La résolution de leurs spectres est insuffisante pour mettre en évidence les diverses contributions. Ils admettent alors qu'au-dessous du point de Curie, il y aurait compensation entre le gradient de champ dû au réseau et un gradient de champ induit par l'existence d'un ordre magnétique. La symétrie des sites de fer serait alors proche de la symétrie cubique. L'existence d'un gradient induit a été observée dans le cas de composés ferreux ou d'ions de terres rares. Elle a été récemment soupçonnée (73) dans des composés intermétalliques de terres rares TFe_2 où elle apporterait une contribution éventuelle de 0,10 mm/s à un gradient total de 1 mm/s. Ce mécanisme nous semble à rejeter dans l'explication des effets quadrupolaires faibles observés dans ces carbures. Il serait en effet nécessaire que la contribution induite par l'ordre magnétique soit très élevée pour ces composés. Elle devrait de plus s'ajuster à chaque type de fer pour annuler la contribution du réseau.

III.2.2 - Etude des carbures de revenu de la martensite Fe-C-Si

Les alliages étudiés contiennent 1,74 % de carbone et 0,54 % de Si en poids (ou respectivement 7,6 % et 1 % atomiques) (39) et sont austénitisés sous vide pendant 20 minutes à 1130°C puis trempés dans l'eau soit à 20°C soit à - 5°C puis dans l'azote liquide. Les revenus sont effectués à température croissante à raison de 300°C par heure. Les trois étapes du revenu (74) sont caractérisées par analyse thermodilatométrique différentielle : la première se situe entre 80 et 170°C, la seconde entre 200 et 300°C et la troisième dès 260°C jusqu'au delà de 400°C. Dans l'alliage binaire Fe-C correspondant, la troisième étape se superposerait à la seconde dès 230°C.

La diffraction des rayons X sur des carbures extraits est rendue difficile par la finesse des particules. A 300°C les raies sont très larges (*figure III-18*). On distingue les raies $(011)_\epsilon$ du carbure ϵ et $(103)_\theta$, $(022)_\theta$ de la cémentite. De nouvelles raies apparaissent à partir de 350°C. Elles s'affinent et deviennent plus intenses quand la température de revenu s'élève. C'est seulement à 580°C que le cliché de diffraction correspond à celui de la cémentite pure. Le carbure qui se forme entre 300 et 450°C est très mal connu, comme nous l'avons indiqué dans l'introduction.

Les clichés de microdiffraction électronique, effectués par Simon, sur des monocristaux ne s'interprètent ni comme des clichés de cémentite, ni comme des clichés de carbure de Hägg. Les carbures se présentent sous la forme de plaquettes d'une épaisseur de l'ordre de 100 Å dans une direction $[001]_\theta$ rapportée aux axes de la cémentite. Les clichés révèlent, en outre, la présence de défauts plans (001) très rapprochés (< 20 Å) dans les particules de cémentite.

III.2.2.1 - Etude par spectrométrie Mössbauer

Le carbure de revenu est extrait par un réactif contenant 40 % d'acide nitrique et 60 % d'alcool éthylique. Les échantillons Mössbauer ont une "épaisseur" de 25 mg/cm^2 de fer naturel. Le silicium stabilise le carbure ϵ . Les mécanismes de revenu ne semblent pas dépendre de sa présence puisque la teneur en silicium est la même dans la matrice et dans le carbure extrait. Différents faits expérimentaux le confirment : le paramètre du carbure ϵ change progressivement avec la teneur en silicium de la matrice ; la température de décomposition croît de façon continue avec cette teneur et ne dépend pas du fait que le carbure soit extrait ou non (75). Enfin une analyse chimique donne des résultats statistiquement identiques dans les deux cas.

III.2.2.1.1. - Spectre du carbure ϵ obtenu par revenu à 250°C

Le spectre du carbure ϵ obtenu par revenu à 250°C est présenté à la *figure III-19*. Il est caractérisé, à température ambiante, par l'existence d'un doublet présentant un effet quadrupolaire de $(0,76 \pm 0,02) \text{ mm/s}$

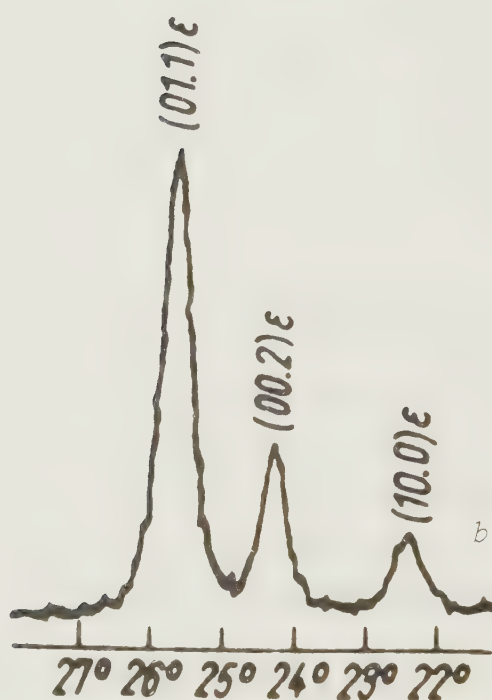
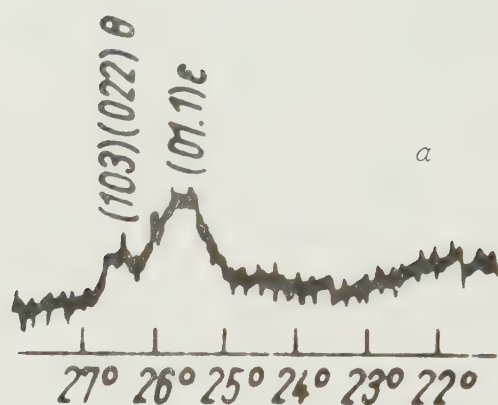


FIGURE III-18

Spectres de diffraction des rayons X de carbure ϵ précipité

- a) par revenu à 300°C (Fe 1,75 % C - 0,54 % Si)
- b) au cours de la transformation bainitique à 380°C (Fe 1,11 % C - 1,50 % Si)

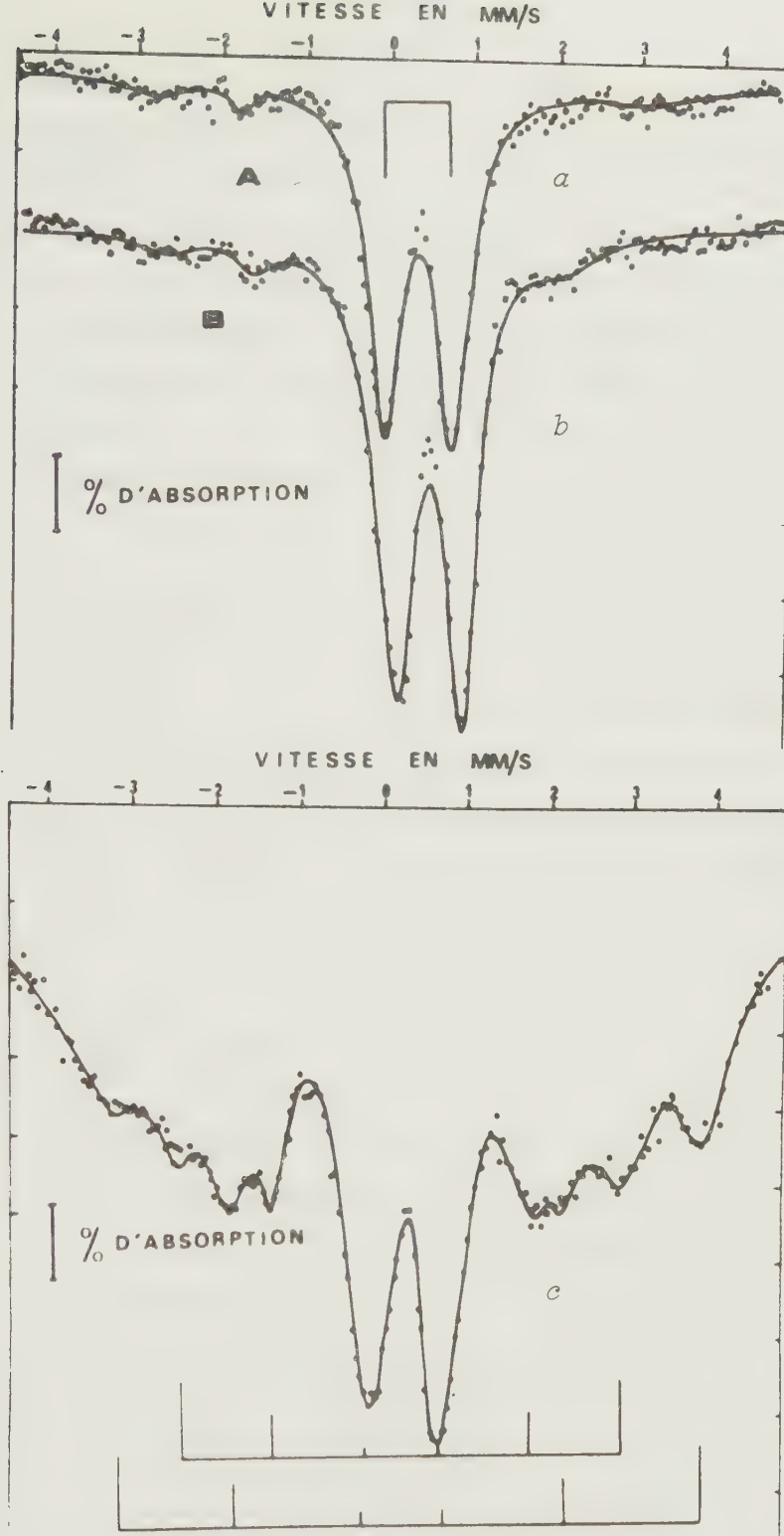


FIGURE III-19

Spectres Mössbauer du carbure ϵ précipité par revenu à 250°C (Fe - 1,75 % C - 0,54 % Si)

- a) sans application de champ magnétique
- b) avec application d'un champ magnétique de 1,5 KOe dans une direction perpendiculaire au faisceau gamma
- c) spectre Mössbauer du carbure ϵ précipité au cours de la transformation bainitique à 380°C (Fe 1,11 % C - 1,50 % Si).

et un déplacement isomérique de $(0,36 \pm 0,02)$ mm/s par rapport au fer métallique à la température ambiante. La profondeur du doublet est plus importante que celle que l'on obtiendrait pour des raies de Lorentz. Des raies de très faible amplitude émergent du fond continu. Elles correspondent à des particules de carbure ϵ transformées. Des spectres similaires ont été obtenus par Ron et coll. (76), (77), (78) qui en ont donné des interprétations successives différentes. Ils ont d'abord, faute d'utiliser des moyens de caractérisation autres que les rayons X, attribué ce spectre à des amas de carbone obtenus par extraction à partir de la martensite puis à un gel de fer amorphe ou à des oxyhydroxides de fer. Cette interprétation, erronée dès le départ, les a conduits à attribuer les sites des carbures ferromagnétiques obtenus par décomposition du carbure ϵ au carbure ϵ lui-même et à lui donner un déplacement isomérique de 0,18 mm/s et un champ interne de 162 KOe à la température ambiante. Ces résultats sont très différents de ceux de Ino et coll. (68) qui n'ont pas utilisé d'autres méthodes que l'effet Mössbauer. Signalons enfin que Courrier (79) a obtenu des spectres similaires sur des aciers 35NCD16 contenant 0,35 % de carbone, 4 % de nickel, 1,7 % de chrome et 0,5 % de molybdène en poids.

Le spectre, analogue à celui d'un composé paramagnétique, est en contradiction apparente avec les résultats d'autres auteurs (80), (81), (82), (83), (84) qui ont montré que le carbure ϵ de synthèse et le carbure ϵ , extrait d'une martensite revenue, ont un comportement ferromagnétique en analyse thermomagnétique, jusqu'à leur décomposition. Génin (37) a supposé que le carbure ϵ n'est pas magnétique comme le fer hexagonal, obtenu sous haute pression. Un échantillon comportant environ 98 % de fer ϵ , de composition (Fe 93,4, Si 6,6) C 19,5 a été obtenu par trempe ultrarapide (85). L'effet Mössbauer (*figure III-20*) et la diffraction des rayons X montrent que ce fer hexagonal, riche en carbone, est ferromagnétique et que les spins sont dirigés selon l'axe c. Le spectre calculé à l'aide de six raies de Lorentz conduit à un champ interne "moyen" de (228 ± 2) KOe, un effet quadrupolaire "moyen" de $(- 0,02 \pm 0,02)$ mm/s et à un déplacement isomérique "moyen" $(0,17 \pm 0,02)$ mm/s.

par rapport au fer métallique pris à la température ambiante. Ce spectre sera recalculé à l'aide d'un programme de distribution de champs internes. Les valeurs que nous obtenons sont voisines de celles que nous trouvons pour les autres carbures. Ces résultats appuient l'idée que le carbure ϵ est bien ferromagnétique. La seule manière d'accorder ces deux faits est de supposer que le carbure ϵ que nous avons obtenu est superparamagnétique du fait de la faible taille des particules qui le constituent. En effet, l'énergie qui tend à aligner le champ magnétique dans une direction d'aimantation facile est KV où K est l'énergie d'anisotropie effective par unité de volume et V le volume du domaine considéré. Lorsque le volume de la particule diminue, il peut arriver que l'énergie KV devienne de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation thermique kT . Le champ va alors effectuer des sauts entre les différentes directions d'aimantation facile avec un temps de relaxation $\tau = \tau_0 \exp(-\frac{KV}{kT})$ (86). Si le temps τ devient inférieur à 10^{-7} seconde, durée de vie du niveau nucléaire excité, on observe un champ moyen nul qui conduit à un spectre analogue à celui d'un composé paramagnétique. Dans ce cas les raies n'ont plus une forme de Lorentz et tendent plus vite vers le fond continu.

L'augmentation du temps de relaxation qui peut être obtenu de trois façons, permet d'éprouver cette hypothèse.

- 1 - L'abaissement de la température diminue kT donc ralentit les fluctuations. Un spectre effectué à -196°C n'entraîne pas un ralentissement suffisant et conduit à un spectre paramagnétique.
- 2 - La deuxième méthode est de rendre les barrières d'énergie du saut du champ dissymétriques par application d'un champ magnétique externe. Un champ de l'ordre de $1,5 \text{ KOe}$ (*figure III-19*) entraîne un élargissement de la raie située au voisinage de la vitesse zéro. Cet effet est faible. Nous pouvons déduire des deux premiers points que si le carbure ϵ est superparamagnétique, le produit KV est faible.

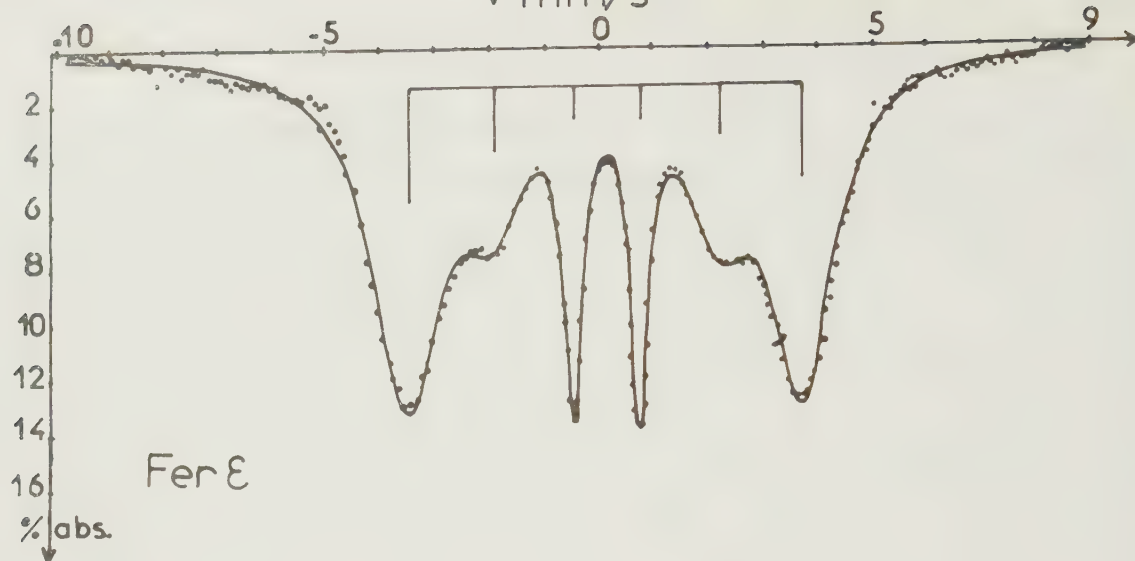


FIGURE III-20

Spectre Mössbauer, effectué à la température ambiante, de fer hexagonal ϵ riche en carbone ($\text{Fe}_{93,4}^{56}\text{Si}_{6,6}^{28}\text{C}_{19,5}^{13}$) obtenu par trempe ultra-rapide.

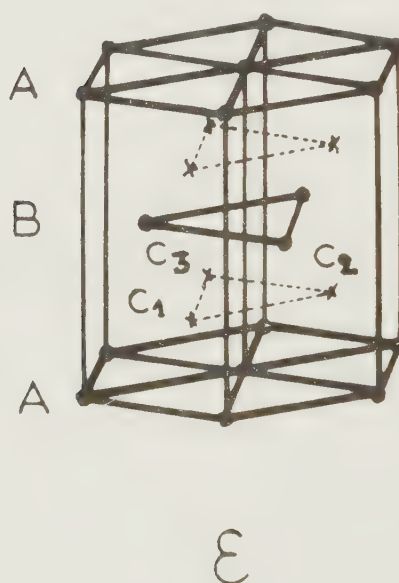


FIGURE III-21

Structure des phases hexagonales ϵ qui montre les sites octaédriques c_1 , c_2 , c_3 . Un carbure ϵ de formule Fe_3C correspondrait à l'empilement $c_1\text{Ac}_2\text{Bc}_1\text{A} \dots$ (atomes de carbone en c_1 , c_2 ; atomes de fer en A et B)

- La troisième méthode consiste à augmenter KV en augmentant le volume des particules.

Lorenzo (75) a montré que la transformation bainitique à 380°C d'un alliage à 1,11 % de carbone et 1,50 % de silicium en poids (4,9 % de carbone et 2,8 % de silicium en atomes) conduit à des particules de carbure ϵ présentant une distribution étendue de tailles. Les particules de carbure les plus grosses sont environ 10 fois plus grandes que celles du carbure ϵ de revenu de la martensite.

Le spectre (*figure III-19*) présente, à côté d'un doublet superparamagnétique, une levée de dégénérescence magnétique. Cependant, ce n'est pas encore tout à fait le spectre classique d'une substance ferromagnétique. On distingue deux ensembles I et II de six raies élargies, caractérisés par des champs internes de 230 et 175 KOe et des déplacements isomériques de 0,24 et 0,22 mm/s par rapport au fer métallique pris à la température ambiante. Le site I présente un effet quadrupolaire moyen de l'ordre de 0,10 mm/s.

Le carbure ϵ est hexagonal, de groupe d'espace $P6_322$ (*figure III-21*). Sa formule est comprise entre Fe_2C et Fe_3C . S'il avait une formule Fe_3C , il ne présenterait qu'un seul type d'atome de fer ayant deux atomes de carbone proches voisins situés dans les sites octaédriques c_1 et c_2 , correspondant à l'empilement du type $\epsilon-Fe_3N$ (87) $c_1Ac_2Bc_1Ac_2B \dots$. Les sites octaédriques c_3 seraient vides. Pour une composition plus riche en carbone, il apparaît des atomes de fer ayant trois atomes de carbone proches voisins. Nous admettons que les atomes de carbone en excès se placent de telle sorte que l'on n'en trouve pas dans la maille deux à la verticale l'un de l'autre sur les sites octaédriques c_1 , c_2 ou c_3 . Nous aboutissons à une teneur maximale en carbone correspondant à Fe_2C avec 3 sites octaédriques c_1 , c_2 , c_3 occupés. Attribuant alors la formule $Fe_{3-x}C$ au carbure ϵ , nous obtenons les probabilités pour qu'un atome de fer ait 2 ou 3 atomes de carbone proches voisins car nous pouvons écrire

$$Fe_{3-x}C = Fe_6 C \frac{6}{3-x} = Fe_6 C_2 + y$$

d'où

$$p_r \{ \text{Fe} - 3\text{C} \} = \frac{2x}{3-x} = y$$
$$p_r \{ \text{Fe} - 2\text{C} \} = \frac{3-3x}{3-x} = 1-y \quad (\text{III-20})$$

$(1-x)$ représente la concentration en carbone dans le site c_3 . Le spectre obtenu montre que x est différent de zéro et que les populations des sites correspondant à 2 et 3 atomes de carbone proches sont très voisines si l'on compare les raies externes ou médianes de ceux-ci. Nous pouvons évaluer x en admettant l'égalité des deux populations : $x = 0,6$ soit $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$. C'est la formule retenue par Ruhl et Cohen (88) à partir des mesures de rayons X effectuées sur des alliages Fe-C-Si hypereutectiques. Les champs internes et déplacements isomériques sont proches de ceux qu'on observe pour les fers I et II du carbure de Hägg qui ont le même nombre d'atomes de carbone proches voisins. Tenant compte de la tendance généralement observée dans les carbures, nous attribuons le champ interne le plus fort à l'atome de fer ayant 2 atomes de carbone proches voisins. Ce champ interne est d'ailleurs très proche de celui que nous avons obtenu pour le fer hexagonal ϵ moins riche en carbone. Cette étude permet donc de donner, pour la première fois, un spectre Mössbauer de carbure ϵ ferromagnétique et d'apporter ainsi la preuve que le carbure ϵ de revenu de la martensite est superparamagnétique du fait de la faible taille de ses particules.

III.2.2.1.2 - Spectres de carbures extraits après revenu à partir de 300°C

Ces spectres sont présentés à la *figure III.22*. Ils sont obtenus avec des carbures extraits après revenu à 300, 400 et 580°C. Les divers paramètres hyperfins figurent au tableau (III-18). Le premier spectre correspond au début de la décomposition du carbure ϵ . On note la présence du doublet du carbure ϵ ainsi que celle d'un composé ferromagnétique à raies inégalement larges de champ interne moyen $\bar{H}$ proche de celui de la cémentite. Le spectre obtenu après un revenu à 400°C montre des raies mieux résolues. Cette température est proche de celle de la fin de décomposition du carbure ϵ . Ron et coll. (76) ont publié un spectre obtenu dans des conditions similaires et l'ont attribué à la cémentite. Ils remarquent cependant que la forme des

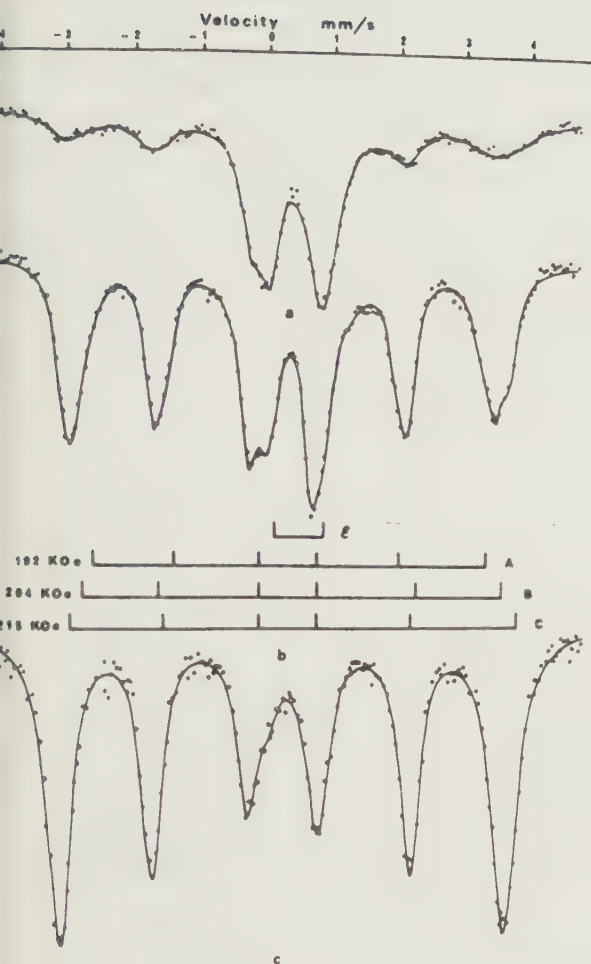


FIGURE III-22

Spectres Mössbauer, effectués à la température ambiante, de carbures extraits après revenu à

- a) 300°C
- b) 400°C
- c) 580°C

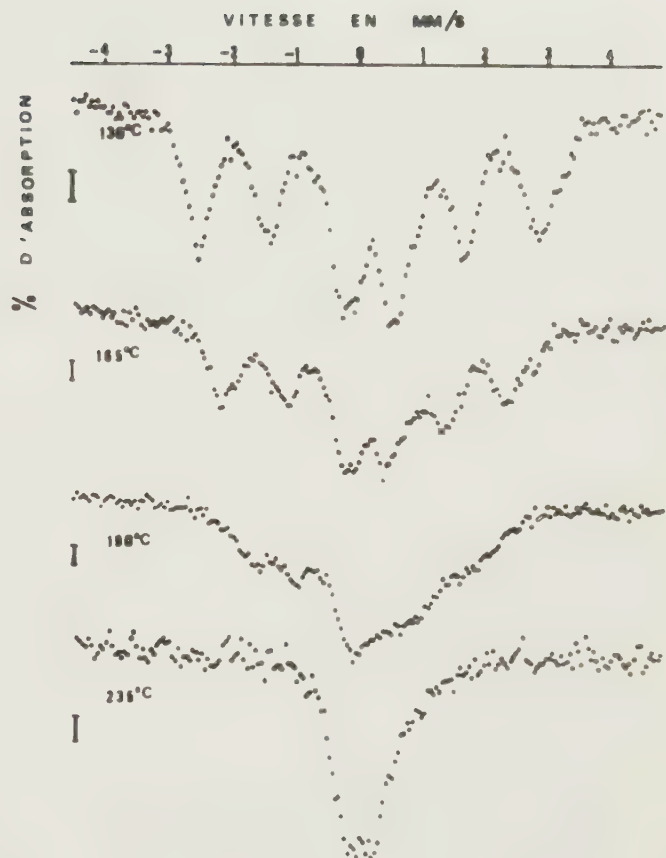


FIGURE III-23

Spectres Mössbauer effectués à 130, 165, 190, 235°C sur les carbures extraits après revenu à 400°C.

TABLEAU (III-18)

Carbures extraits après revenu à	Sites observés	Champs internes (KOe)	Déplacement isomérique δ_{Fe} mm/s	Effet quadrupolaire mm/s
300°C	carbure ϵ $\bar{\text{H}}$	202	$0,36 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,01$
400°C	carbure ϵ		$0,36 \pm 0,02$	$0,82 \pm 0,03$
	Fe_A	192 ± 3	$0,20 \pm 0,02$	
	Fe_B	204 ± 1	$0,21 \pm 0,02$	
	Fe_C	215 ± 1	$0,23 \pm 0,02$	
	$\bar{\text{H}}$	204 ± 2		
580°C	cémentite	208 ± 1	$0,19 \pm 0,01$	

raies n'est pas lorentzienne. Les largeurs apparentes des raies médianes sont pratiquement égales à celles des raies externes. Ces faits nous conduisent à envisager l'existence d'au moins trois types d'atomes de fer que nous appellerons A, B, C. Les largeurs de raie, obtenues par le programme P_2 , sont de l'ordre de 0,31 mm/s. Les paramètres hyperfins figurent au tableau (III-18) : les sites A et C présentent des valeurs proches de celles des sites I et II du carbure de Hägg alors que celles du site B sont proches de celles de la cémentite. Les intensités des pics des sites A et C sont sensiblement égales car leur rapport calculé vaut $0,93 \pm 0,10$. En superposant des spectres calculés de carbure de Hägg et de cémentite, nous obtenons des caractéristiques analogues : les raies médianes semblent aussi intenses que les raies extrêmes et la raie à la vitesse la plus positive est apparemment moins intense que celle qui se trouve à la vitesse la plus négative. On ne peut s'assurer néanmoins que les raies qui correspondent au site III du carbure de Hägg existent bien ; en effet, les raies externes d'un tel site seraient à la position même des raies médianes des trois sites A, B, C alors que les autres raies seraient cachées par les queues des raies centrales qui

proviennent aussi bien du carbure ϵ superparamagnétique que des sites A, B, C. Le spectre obtenu après revenu à 580°C est caractéristique de celui de la cémentite. Cependant, la largeur de raie, de l'ordre de 0,45 mm/s, montre que les sites A et C n'ont pas totalement disparu. Nous confirmons, après des spectres effectués sur des cémentites extraites dans différentes conditions en collaboration avec B. Schmitt, que le faible doublet observé au centre du spectre est dû à un oxyde superparamagnétique, également observé par Ron et coll. (50).

III.2.2.2 - Discussion des résultats

La détection de sites dont les caractéristiques sont proches de celles que l'on observe aussi bien dans la cémentite que dans le carbure de Hägg, suggère que le produit obtenu, après le revenu intermédiaire de 400°C est, soit un mélange de particules distinctes des deux carbures, soit un composé dont la structure complexe contiendrait des types d'atomes de fer dont les environnements ont des caractéristiques hyperfines proches de celles que l'on trouve dans les deux carbures. Cette dernière hypothèse est cohérente avec le fait démontré par Bernas, Campbell, Fruchart (49) que l'action du métalloïde est à courte distance.

L'étude de Simon, par microscopie électronique, a montré qu'il existe un seul type de particules dont la structure est reliée à une cémentite fortement fautée. Si le carbure comporte deux types de particules, nous devons observer deux points de Curie séparés, l'un relatif à la cémentite autour de 212°C, l'autre au carbure de Hägg autour de 258°C. D'autre part, si le carbure est une cémentite fautée, nous attendons un seul point de Curie qui dépend de la température de revenu, puisque la structure se transforme en celle d'une cémentite bien définie lorsque croît la température.

La détermination de la température de Curie par spectrométrie Mössbauer est illustrée par les spectres de *la figure III-23* obtenus à 130, 165, 190 et 235°C. Entre les deux points de Curie, l'un à 212°C, l'autre à 258°C, l'on aurait un spectre constitué d'une partie paramagnétique et d'une partie ferromagnétique.

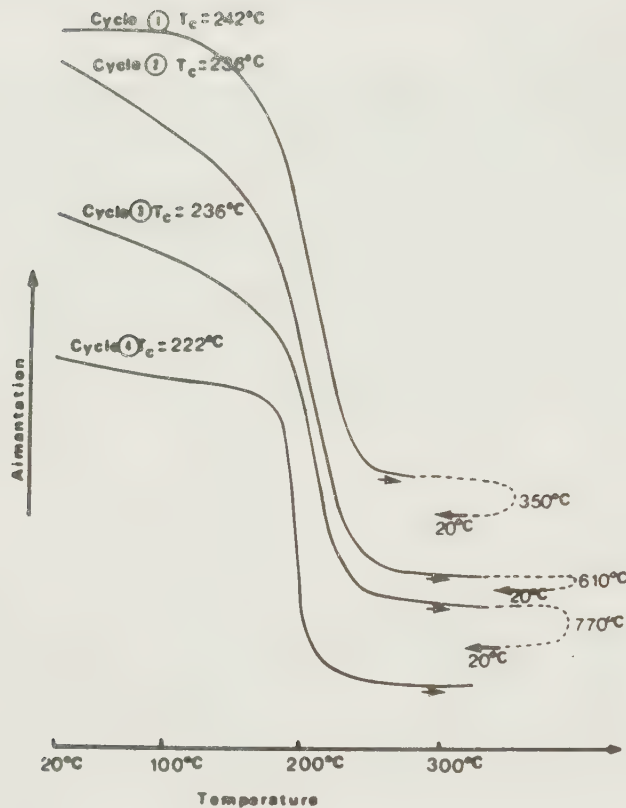


FIGURE III-24

Etude thermomagnétique du carbure
extrait après revenu à 400°C.

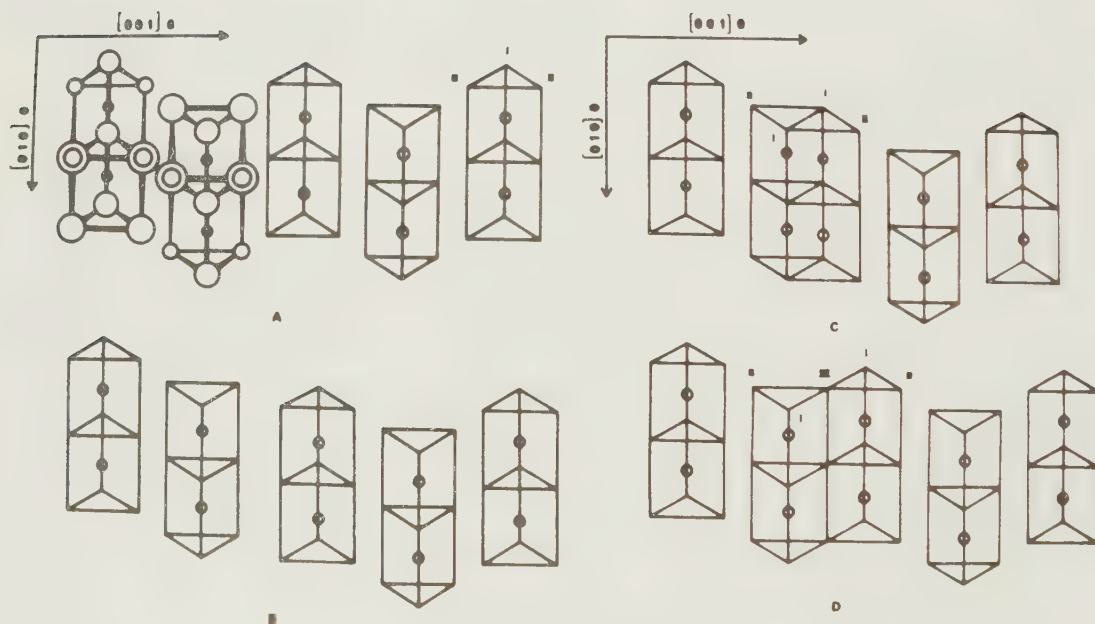


FIGURE III-25

Projection de la structure de la cémentite sur le
plan $(100)_\theta$

- A - sans faute de séquence
- B - avec une faute de séquence de type (1)
- C - avec une faute de séquence de type (2)
- D - avec une faute de séquence de type (3)

Ceci ne paraît pas être le cas car il semble que les champs internes des divers sites décroissent de façon à peu près analogues jusqu'à une température de Curie d'environ 235°C.

L'étude thermomagnétique (*figure III-24*), effectuée par J.P. Sénateur sur des carbures extraits, permet de confirmer ce résultat. Pour une température de revenu de 350°C, le point de Curie se situe à 242°C au chauffage et au refroidissement. Un second chauffage jusqu'à 610°C donne un nouveau point de Curie réversible à 236°C. Lors d'un troisième chauffage à 770°C, la température de Curie est de 236°C au cours de la montée en température, puis s'abaisse à 222°C au cours du refroidissement. Il faut atteindre une température plus élevée pour obtenir la cémentite. Ceci tient au fait que l'excès de carbone contenu dans le carbure de départ est facilement dissous par la matrice ferritique au cours des revenus in situ alors que lors du revenu de carbures extraits il doit précipiter sous forme de graphite. En conclusion, les carbures extraits présentent une température de Curie unique comprise entre celle de la cémentite et celle du carbure de Hägg. Ces expériences s'interprètent en supposant que le carbure formé par revenu du carbure ϵ a une structure intermédiaire entre celle de la cémentite et celle du carbure de Hägg.

III.2.2.2.1 - Les fautes de séquence (001)

Schmitt (46) a étudié théoriquement et expérimentalement les fautes de séquence que l'on peut rencontrer dans la cémentite. Ces fautes se décrivent par le vecteur de déplacement $\vec{f}$ entre deux nappes prismatiques dans le cas de la cémentite parfaite et des trois fautes (001) possibles qui correspondent aux vecteurs $\vec{f}$ suivants :

Figure III-25-b	faute (1)	$\vec{f} = -0,277 \vec{b} + 0,055 \vec{c}$
-----------------	-----------	--

Figure III-25-c	faute (2)	$\vec{f} = 0,277 \vec{b} + 0,315 \vec{c}$
-----------------	-----------	---

Figure III.25-d	faute (3)	$\vec{f} = -0,5 \vec{a} + 0,134 \vec{b} - 0,130 \vec{c}$
-----------------	-----------	--

Dans le cas de la faute (1), un atome de fer II perd à la fois un voisin fer et un voisin carbone et un atome de fer I perd un voisin fer. Une telle faute conserve la formule Fe_3C quelle que soit la densité de fautes.

La faute (2) amène deux nappes contigües en contact par les faces rectangulaires du prisme. Tous les atomes de fer situés au niveau de la faute ont 11 voisins fer et 4 voisins carbone. Cette faute permet un enrichissement important en carbone. En effet, la réunion des nappes, au niveau de la faute, entraîne la mise en commun de 4 atomes de fer. Il ne reste plus alors que 4 atomes de fer pour deux atomes de carbone soit une formule Fe_2C . Une faute toutes les cinq nappes (cas de la figure) conduit à une formule

$$\frac{2\text{Fe}_2\text{C} + 3 \text{Fe}_3\text{C}}{5}$$

soit $\text{Fe}_{2,6}\text{C}$. Une faute répétée toutes les deux nappes conduit évidemment à Fe_2C . Seule la faute (3) peut créer localement des environnements d'atomes de fer semblables à ceux que l'on trouve dans le carbure de Hägg. Elle se décrit par l'union par les arêtes des prismes de deux nappes voisines. De la même façon que précédemment, une faute toutes les deux nappes conduit à une formule Fe_5C_2 et une structure qui est pratiquement celle du carbure de Hägg. La figure III-25 d) correspond à la formule

$$\frac{\text{Fe}_5\text{C}_2 + 3 \text{Fe}_3\text{C}}{5}$$

soit $\text{Fe}_{2,8}\text{C}$. Génin (89) a montré qu'un carbure ϵ de formule Fe_3C dans lequel les atomes de carbone sont ordonnés pourrait, par certains mouvements d'atomes, se transformer in situ en cémentite. Simon (39) a montré, par chauffage dans le microscope électronique, que le carbure ϵ donne de la cémentite par transformation in situ. Sa croissance s'effectue partiellement dans la ferrite par diffusion du carbone. En outre, la cémentite observée contient des défauts plans. Les fautes de séquence considérées doivent permettre d'accommoder l'excès de carbone présent dans le carbure ϵ ($\text{Fe}_{2,3}\text{C}$) par rapport à la cémentite. Ces faits excluent la faute (1) et amènent à considérer seulement les fautes (2) et (3). Une faute toutes les n nappes conduit à $\text{Fe}_{\frac{3n-2}{n}}\text{C}$ pour la faute (2) et $\text{Fe}_{\frac{3n-1}{n}}\text{C}$ pour la faute (3).

III.2.2.2.2 - Comparaison des fautes de séquences (2) et (3)

Les valeurs hyperfines des sites A et C favoriseraient les fautes (001) du type (3). Ceci conduirait à un empilement semblable à celui du carbure de Hägg ; la température de Curie intermédiaire entre celles des deux carbures pourrait être expliquée. L'abondance relative des pics qui caractérisent la faute donnerait environ quatre fautes pour dix nappes. De plus, le carbure de Hägg synthétique est stable dans le domaine de températures où apparaît le carbure fauté.

Nous ne pouvons cependant pas exclure la faute (2) car nous ignorons les valeurs hyperfines que l'on obtiendrait dans une structure périodique obtenue à partir de celle-ci. Cependant, le fait que les atomes de Fer situés au niveau de la faute, ont quatre atomes de carbone proches voisins conduit à penser que le champ interne doit être de l'ordre de celui du Fer III de Fe_5C_2 .

Schmitt (46) a montré, par microscopie électronique, que le plan de faute (001) est le plus fréquent et le plus net et que la faute de type (2) est la plus répandue si l'on tient compte de l'ensemble des plans dans lesquels elle peut apparaître. Nous ne pouvons pas extrapoler ces résultats au cas étudié car Schmitt a montré que l'apparition de ces fautes dans Fe_3C est liée aux forces de compression auxquelles est soumise la cémentite au cours du refroidissement. Par contre, dans le cas étudié, l'excès de carbone et la présence de silicium pourrait être à l'origine des fautes observées dans nos carbures. En conclusion, la présence de fautes (001) révélée par microdiffraction est confirmée par spectrométrie Mössbauer. Nous ne pouvons malheureusement pas trancher avec une certitude totale sur le type de la faute, (2) ou (3). Cependant, les caractéristiques Mössbauer, proches de celles du carbure de Hägg, amènent à préférer la faute (3) bien que Génin ait montré qu'un modèle de germination de la cémentite à partir du carbure ϵ est réalisable, par des mouvements atomiques, à partir de la faute (2).

III.2.3 - Conclusions

En conclusion, nous avons obtenu les caractéristiques hyperfines des différents carbures : nous avons confirmé les valeurs déjà obtenues à température ambiante sur Fe_3C et Fe_5C_2 . Nous avons obtenu, pour la première

fois, les paramètres hyperfins de ces deux carbures dans l'état paramagnétique. Les divers paramètres ont été discutés en termes du diagramme de Fatseas et des conséquences de l'hybridation sur les contributions au champ interne. La similarité des structures de Fe_3C et Fe_5C_2 entraîne celle du comportement de leurs effets quadrupolaires.

Nos résultats, alliés à ceux de Simon et Schmitt, nous ont permis de prendre position dans les nombreuses controverses sur la nature du carbure précipité au cours de la décomposition du carbure ϵ . Le comportement superparamagnétique, observé par effet Mössbauer, du carbure ϵ précipité au cours du revenu de la martensite est dû à la faible taille des particules de carbure. L'obtention de particules plus grosses nous a permis de donner, pour la première fois, les caractéristiques hyperfines de ce dernier. Nous montrons également, pour la première fois, que le fer hexagonal ϵ ($\text{Fe}_{95}\text{Si}_5$) C_{20} est ferromagnétique, au contraire du fer hexagonal ϵ pur obtenu sous haute pression.

Le carbure ϵ se transforme, au cours du revenu, en un carbure complexe contenant une densité élevée de fautes de séquence (001) qui conduit à des environnements locaux analogues à ceux que l'on observe dans la cémentite et le carbure de Hägg et à une température de Curie intermédiaire. Cette température est comprise entre celle de la cémentite et celle du carbure de Hägg et décroît lorsque la densité de fautes diminue et que l'on tend vers la cémentite finale. Les fautes observées permettent d'accueillir le carbone en excès provenant du carbure ϵ . Nous définirons le carbure de décomposition du carbure ϵ comme un carbure complexe composé de nappes prismatiques isolées et de nappes jointives par les arêtes dont la densité est variable avec la température de revenu. Nous pouvons alors selon les cas parler de carbure de Hägg fauté (97) lorsque la composition de ce carbure est proche de $\text{Fe}_{2,5}\text{C}$ et de cémentite fautée lorsqu'elle est proche de Fe_3C . Les faits importants sont :

- l'existence d'un seul type de particules
- la présence constante de la faute de type (3) au cours de la décomposition du carbure ϵ .
- la nature continue de la décomposition

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- (1) H. MARCUS, L.H. SCHWARTZ, M.E. FINE *Trans. A.S.M.* 59 (1966) 468
- (2) R. COURRIER *Thèse, Dr.ès Sc. Phys. Nancy* (1972)
- (3) P.L. GRUZIN, Yu L. RODIONOV,
Yu D. Zharov, V.S. Mkrtchyan,
A.F. Edneral, M.D. Perkass *Soviet Physics Doklady* vol. 17
n° 1 (1972) 64
- (4) R.D. JONES, S. KAPOOR *J. Iron Steel Inst.* 3 (1973) 226
- (5) J.M. GENIN, G. LE CAER,
Ph. MAITREPIERRE, B.J. THOMAS *Scripta Met.* 8, n° 1 (1974) 15
- (6) J. BOURGEOT, Ph. MAITREPIERRE,
J. MANENC, B. THOMAS *Electron Microscopy and Structure of
materials.* Ed. G. Thomas Berkeley
(1971) 818
- (7) C.E. JOHNSON, M.S. RIDOUT,
T.E. CRANSHAW *Proc. Phys. Soc.* 81 (1963) 1079
- (8) E.F. MENDIS, L.W. ANDERSON *Phys. Stat. Sol.* 41 (1970) 375
- (9) I. VINCZE, I.A. CAMPBELL *J. of Physics F*, 3 (1973) 647
- (10) L. ZWELL, D.E. CARNAHAN, G.R. SPEICH *Metallurgical Trans.* 1 (1970) 1007
- (11) M. PESCHARD *Revue de Métal.* 22 (1925) 490
- (12) J. CRANGLE, G.C. HALLAM *Proc. Roy. Soc. A* 272 (1963) 119
- (13) H. HASEGAWA, J. KANAMORI *J. of Phys. Soc. Jap.* 33, 6 (1972) 1607
- (14) H. BERNAS, I.A. CAMPBELL *Solid State. Comm.* 4 (1966) 577
- (15) U. ERICH, E. KANKELEIT, H. PRANGE
S. HUFNER *J. of Appl. Phys.* 40, 3 (1969) 1491
- (16) I.A. CAMPBELL *Proc. Phys. Soc.* 89 (1966) 71
- (17) R.L. STREEVER *Phys. Rev.* 173 (1968) 594
- (18) M. RUBINSTEIN *Phys. Rev.* 172 (1968) 277
- (19) H. HASEGAWA, J. KANAMORI *J. Phys. Soc. Jap.* 31, 2 (1971) 382
- (20) A.P. GUIMARAES, D. St.P. BUNBURY *J. Phys.FMet. Phys.* 3 (1973) 885
- (21) H.L. MARCUS, M.E. FINE, L.H. SCHWARTZ *J. Appl. Phys.* 38, n° 12 (1967) 4750
- (22) H.L. MARCUS, L.H. SCHWARTZ *Phys. Rev.* 162, n°2 (1967) 259
- (23) T. ERICSSON, S. MOURIKIS, J.B. COHEN *J. of Mat. Scienc.* 5 (1970) 901
- (24) J. HIGGINS, P. WILKES *Phil. Mag.* 25, n° 3 (1972) 599
- (25) C. FRANTZ, G. LE CAER, M. GANTOIS *J. Appl. Cryst.* 3, n° 3 (1970) 123

- (26) J. BOURGEOT, Ph. MAITREPIERRE, J. MANENC
B. THOMAS *Mém.Sci. Rev. Mét.* 2 (1970) 125
- (27) B.M. MOGUTNOV, L.A. SCHWARTZMAN *Colloq. Inter. Thermoch.Marseille*
XVI Col. Mét. Saclay (1973) (1971)
- (28) Melle SERVANT, G. MAEDER *Phys. Rev.* 139 (1965) 844
- (29) P.C. GEHLEN, J.B. COHEN *Phys. Rev. B* 6, 9 (1972) 3326
- (30) M.B. STEARNS *Phys. Rev. B* 4, 11 (1971) 4069
- (31) M.B. STEARNS *Communication personnelle*
- (32) R. COURRIER *Phys. Met. and Metal.* 30,2(1970)202
- (33) A.F. YEDNERAL, M.D. PERKAS *Soviet. Physics. Doklady* 17, n° 1
(1972) 64
- (34) P.L. GRUZIN, Yu L. RODIONOV, Yu D. ZHAROV
V.S. MKRTCHYAN, A.F. YEDNERAL, MD.. PERKAS *Phys. Met. Metal.* 33,2 (1973) 89
- (35) A.F. YEDNERAL, M.D. PERKAS *Metal. Transact.* 2, 8 (1971) 2306
- (36) S. SPOONER, H.J. RACK, D. KALISH *Trans. AIME* 242 (1968) 1419
- (37) J.M. GENIN, P.A.FLINN *Thèse* , Orsay (1970)
- (38) J.M. GENIN *Thèse, Nancy*, (1972)
- (39) A. SIMON *C.R.A.S.* 255 (1962) 1615
- (40) J.P. SENATEUR, R. FRUCHART, A. MICHEL *J. Iron Steel Inst.* 168 (1951) 141
- (41) J. CRANGLE, W. SUCKSMITH *J. Iron Steel Inst.* 169 (1951) 26
- (42) K.H. JACK *Nature*, 212, (1966) 248
- (43) K.H. JACK, S. WILD *C.R. Ac. Sc.* 265 (1967) 970
- (44) A. SIMON *Phys. Stat. Sol.(a)* 6(1971) K97
- (45) G. LE CAER, A. SIMON, A. LORENZO,
J.M. GENIN *Thèse, Nancy*, (1971)
- (46) B. SCHMITT *C.R.A.S.* 237, (1953) 1501
- (47) P. BLUM, R. PAUTHENET *Phys. Stat. Solidi (a)* 10 (1972)493
- (48) U. GONSER, M. RON, H. RUPPERSBERG
W. KEUNE, A. TRAUTWEIN *J. Phys.Chem. Sol.* 28 (1967) 17
- (49) H. BERNAS, I.A. CAMPBELL, R. FRUCHART *Phys. Rev.B* 4, n°3 (1971) 774
- (50) M. RON, Z. MATHALONE *Phys. Stat. Sol.* 22,2 (1967) 473
- (51) G.P. HUFFMAN, P.R. ERRINGTON, R.M. FISHER *Thèse, Paris* (1973)
- (52) G. FATSEAS *Phys. Rev.* 128 (1962) 2207
- (53) R.S. PRESTON, SS. HANNA, J. HEBERLE *Phys. Rev. Letters* 31,8 (1973)546
- (54) R. MAGLIC *Soviet Physics Solid State* 14,
n° 11 (1973) 2832
- (55) Y.V. MAKSIMOV, I.P. SUZDALEV, R.A. ARENTS

- (56) J.P. SENATEUR, R. FRUCHART
J.P. SENATEUR
C.R.A.S. 256 (1963) 3114
Ann. Chim. 2 (1967) 103
- (57) G.A. FATSEAS
Phys. Rev. B 8 n° 1 (1973) 43
- (58) S. WAKOH, J. YAMASHITA
J. Phys. Soc. Japan 25, 5 (1968) 1272
- (59) K.J. DUFF, T.P. DAS
Phys. Rev. B 3, n° 1 (1971) 192
- (60) K.J. DUFF, T.P. DAS
Phys. Rev. B 3, 7 (1971) 2294
- (61) R. INGALLS
Phys. Rev. 155 (1967) 157
- (62) A. TRAUTWEIN, J.R. REGNARD
F.E. HARRIS, Y. MAEDA
Phys. Rev. B 7, n° 3 (1973) 947
- (63) R. WANDJI, C. LE CORRE,
J.M. GENIN, B. ROQUES
Phys. Stat. Solidi (b) 45 (1971) K 123
- (64) C. MAX, G. LE CAER, B. ROQUES
à paraître
- (65) J. CALLAWAY, R.A. TAWIL,
C.S. WANG
Phys. Letters A 46 A, n° 3 (1973) 161
- (66) R.A. TAWIL, J. CALLAWAY
Phys. Rev. B 7 (1973) 4242
- (67) T. SHINOHARA, M. FUJIOKA
Phys. Rev. B 7 (1973) 37
- (68) H. INO, T. MORIYA, F.E. FUJITA
Y. MAEDA, Y. ONO, Y. INOKUTI
J. Phys. Soc. Japan 25, n° 1 (1968) 88
- (69) G. FATSEAS
Phys. Stat. Solidi (b) 59 (1973) K 23
- (70) H. BERNAS, I.A. CAMPBELL,
S. KISER, R. FRUCHART,
J.P. SENATEUR, GILLES
Colloque sur les dérivés semi-métalliques
Orsay (1965)
- (71) J.B. FECHNER, M. FORKER,
G. SCHAFER
Z. Physik 265 (1973) 197
- (72) R. FRUCHART
Bull. Soc. Chim. Fr. (1963) 2652
- (73) G.J. BOWDEN
J. Phys. F : Metal Phys. 3 (1973) 2206
- (74) A. SIMON
C.R.A.S. 265 (1967) 970
- (75) A. LORENZO
D.E.A. Chim. Miné. Métal. Nancy, (1971)
- (76) M. RON, A. KIDRON, H. SCHECHTER,
S. NIEDWIEDZ
J. Appl. Phys. 38 (1967) 560
- (77) Z. MATHALONE, M. RON,
S. NIEDWIEDZ
J. of Materials Science 6 (1971) 957
- (78) Z. MATHALONE, M. RON, J. PIPMAN
S. NIEDWIEDZ
J. Appl. Phys. 42, n° 2 (1971) 687
- (79) R. COURRIER
Communication personnelle (1973)
- (80) J. POMEY
Mém. Scient. Rev. Mét. 6 (1966) 509

- (81) Mme LESAGE *Thèse, Lille (1961)*
- (82) M. MENSTER *Trans. ASM* 51 (1959) 517
- (83) B.A. APAEV *Fiz. Metal. Metalloved* 9 (1960) 400
- (84) P.H. DUNNER, S. MULLER *Acta Met.* 13 (1965) 25
- (85) J.M. DUBOIS, G. LE CAER *à paraître*
- (86) L. NEEL *Ann. Géophys.* 5, n° 2 (1949) 99
- (87) S. NAGAKURA, S. OKETANI *Trans. ISIJ* 8 (1968) 265
- (88) R.C. RUHL, M. COHEN *Trans. AIME* 245 (1969) 241
- (89) J.M. GENIN, G. LE CAER *5th Intern. Conf. Möss. Spectr. Bratislava (1973)*
- (90) J.M. GENIN, G. LE CAER, G. PAPADIMITRIOU, A. SIMON *16ème colloque Mét. Saclay (1973)*
- (91) C. KOENIG *J. Phys. F. : Metal Phys.* 3 (1973) 1497
- (92) I.A. CAMPBELL *J. Phys. C : sol. St. Phys.* 2 (1969) 1338
- (93) M.B. STEARNS *Phys. Rev. B* 4 n° 11 (1971) 4081
- (94) M.B. STEARNS *Phys. Rev. B* 6 n° 9 (1972) 3326
- (95) M.B. STEARNS *Phys. Rev. B* 8 n° 9 (1973) 4383
- (96) K.J. DUFF *Phys. Rev. B* 9 n° 1 (1974) 66
- (97) R. FRUCHART *Communication personnelle*

*"Un problème résolu n'attire personne. Une bonne
solution est toujours fausse"*

Glenmor (Sables et Dunes)

CHAPITRE IV

CONTRIBUTION DE L'EFFET MOSSBAUER A L'INTERPRETATION DES PROPRIETES MAGNETIQUES DE BERYLLIURES DE FER ET DE CARBURES A STRUCTURE PEROVSKITE

En donnant accès aux paramètres hyperfins, l'effet Mössbauer s'avère être un outil précieux pour les études magnétiques. Il fournit, dans le cas particulier d'alliages, des renseignements utiles sur les modifications locales apportées par les atomes de soluté. De telles études ont été menées dans le cas d'alliages binaires d'éléments des séries de transition. Nous avons tenté de l'appliquer aux alliages constitués par les solutions d'éléments de la première série de transition dans un composé intermétallique FeBe_2 . L'objectif visé est de compléter les mesures d'aimantation macroscopique et de chaleur spécifique afin d'obtenir des informations sur la structure électronique.

Dans certains cas, outre les paramètres hyperfins, l'effet Mössbauer permet d'atteindre l'orientation du champ hyperfin. Les méthodes de calcul développées au chapitre II y trouvent alors leur application. La spectrométrie Mössbauer complète alors bien la diffraction neutronique et la résonance magnétique nucléaire. Son application aux carbures de type perovskite aide à la compréhension de leur structure électronique.

Par les renseignements complémentaires qu'il apporte sur les propriétés magnétiques, l'effet Mössbauer peut conduire alors à une meilleure connaissance des composés intermétalliques.

$(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{Be}_2$ OU T EST LE BERYLLIUM OU UN ELEMENT DE LA PRE-

MIERE SERIE DE TRANSITION. CORRELATIONS ENTRE CHAMPS HYPERFINS

ET MOMENTS MAGNETIQUES

IV.1.1 - Echantillons étudiés

Les alliages nous ont été fournis par A. Herr (1). Ils ont été préparés par fusion dans un four à induction sous atmosphère d'argon très pur. Les pertes de poids, toujours faibles, assurent une erreur maximale de 0,3 % sur la composition. L'alliage est homogénéisé à la fois par un maintien prolongé à l'état liquide dans le four à induction et par un recuit de 5 jours à 950°C sous atmosphère d'argon. L'échantillon est soit trempé, soit refroidi lentement. Mis sous forme de poudre, il constitue l'absorbeur. Sa masse correspond approximativement à 15 mg de fer naturel par cm^2 de surface irradiée.

La pureté des métaux utilisés est donnée dans le tableau (IV-1). L'homogénéité des alliages est contrôlée par analyse thermomagnétique. Nous avons également réalisé des diffractogrammes de rayons X dans une chambre de Guinier-de Wolff de 360 mm de diamètre. De son côté, la spectrométrie Mössbauer permet un contrôle de l'échantillon, plus particulièrement lorsque l'une des phases s'enrichit en élément substitutionnel et devient alors paramagnétique (par exemple CrBe_2). Enfin, le tableau IV-2 indique les domaines de concentration étudiés pour les différentes substitutions.

IV.1.2 - Structure des composés intermétalliques $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{Be}_2$

Les composés intermétalliques étudiés sont des phases de Laves hexagonales du type C_{14} (Strukturbericht), de même structure que MgZn_2 (figure IV.1). De forme AB_2 elles correspondent à l'empilement le plus compact que l'on puisse réaliser avec des sphères A et B dont le

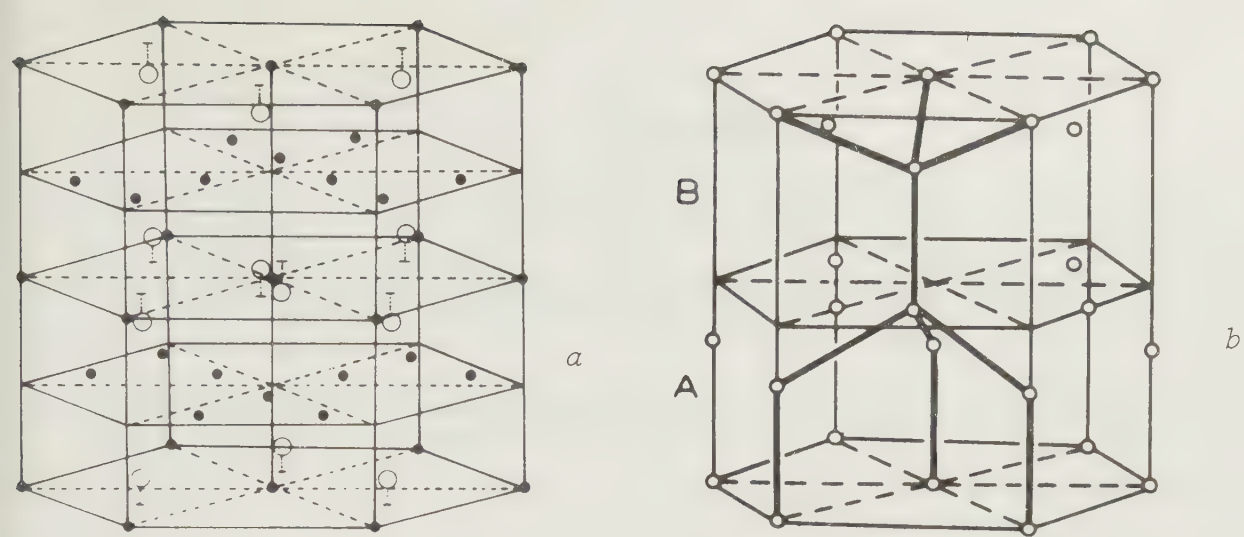


FIGURE IV-1

- a) Structure de FeBe_2
 b) Environnement de l'atome de fer dans FeBe_2
 (O = A = Fe)

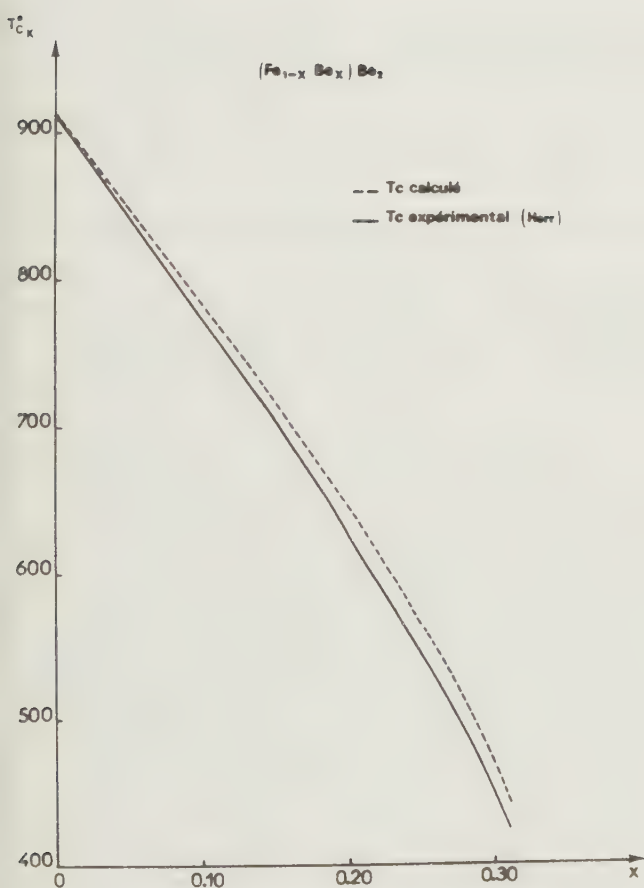


FIGURE IV-2

Variation, avec la concentration, de la température de Curie $(\text{Fe}_{1-x}\text{Be}_x)\text{Be}_2$ (Herr (1)). La courbe en trait — — — représente la température de Curie calculée à l'aide du modèle Bethe-Peierls Weiss (paragraphe IV.1.4.1.1).

TABLEAU IV-1

Métal	Be	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Pureté (%)	99.5	99.99	99.99	99.99	99.9	99.95	99.9	99.9
Principales impuretés (%)	Fe 0.05 Al 0.05 Si 0.05 C 0.04	Fe<0.001	Fe<0.001	Fe<0.002	Fe=0.005	Mn=0.004	Fe = 0.014	Fe = 0.018 C=0.04

TABLEAU IV-2

Composé du type $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{Be}_2$

Élément T	Be	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni
Valeur maximum de x étudiée	0.31	0.14	0.07	0.14	0.90	0.06	0.04
Nombre d'échantillons	8	2	1	2	9	2	3

rapport des rayons est voisin de 1,225. Lorsque $\frac{r_A}{r_B} = 1,225$, le rapport $\frac{c}{a}$ vaut 1,633 et il existe des contacts A-A et B-B sans contraintes, mais pas de contacts A-B (2).

Dans les composés étudiés, il existe un sous-réseau uniquement constitué d'atomes de béryllium et un sous-réseau qui comporte des atomes de fer et des atomes T substitués à ces derniers. Le tableau IV-3 donne la disposition et le nombre de voisins d'un atome du sous-réseau du fer ($a = 4,239 \text{ \AA}$, $c/a = 1,633$). Le nombre de premiers voisins est le nombre de faces de la cellule de Wigner-Seitz (3).

TABLEAU IV-3

Voisins d'un atome de fer

Nature des voisins	Nombre des voisins	Distance en Å
Be	12 $\left\{ \begin{array}{l} 3 \\ 3 \\ 6 \end{array} \right.$	2.485
Fe	4 $\left\{ \begin{array}{l} 3 \\ 1 \end{array} \right.$	2.595
Be	15 $\left\{ \begin{array}{l} 3 \\ 3 \\ 3 \\ 6 \end{array} \right.$	3.893
Fe	12 $\left\{ \begin{array}{l} 6 \\ 6 \end{array} \right.$	4.239
Fe	1	4.326
Be	3	4.599

Pour FeBe_2 $a = 4.212 \text{ Å}$, $c = 5.853 \text{ Å}$, $\frac{c}{a} = 1.626$ (4) est voisin du rapport théorique. Il a été montré que le facteur taille atomique n'est pas le seul qui détermine la formation des structures de Laves. Lorsque l'on augmente la concentration électronique, plusieurs structures, du type MgCu_2 , MgNi_2 , MgZn_2 peuvent se former.

Les diverses substitutions des atomes T au fer dans $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{Be}_2$ sont possibles dans de grands domaines de concentration pour Be, Ti, V, Cr, Mn. Il existe, en effet, des composés intermétalliques TiBe_2 (du type de MgCu_2) et VBe_2 , CrBe_2 , MnBe_2 de même structure que MgZn_2 mais seulement une solution solide limitée de Co et Ni dans FeBe_2 .

Si les atomes T se distribuent au hasard sur le sous-réseau du fer, la probabilité pour qu'un atome de fer ait i premiers voisins est donnée, pour la concentration x de T par :

$$(IV-1) \quad P_i(x) = C_4^i x^i (1-x)^{4-i} \quad (i = 0, \dots, 4)$$

Dans toute la suite les paramètres affectés de l'indice i correspondront au site i .

IV.1.3 - Résultats expérimentaux

IV.1.3.1 - Composés $(Fe_{1-x}Be_x)Be_2$

Le diagramme binaire (5) Fe-Be montre l'existence d'un grand domaine d'homogénéité de la phase $\beta(Fe_{1-x}Be_x)Be_2$ qui va de $x = 0$ à $x = 0.31$. Si c est la concentration atomique de Beryllium, nous pouvons écrire :

$$Fe_{1-c}Be_c = (Fe_{3(1-c)}Be_{3c-2})Be_2 \quad x = 3c-2$$

La distance Fe-Fe varie linéairement avec la concentration en béryllium :

$$(IV-2) \quad d_{Fe-Fe} = 2.580 - 0.058 x \\ (\pm 0.011) \quad (\pm 0.003)$$

Ces alliages sont ferromagnétiques et leur température de Curie passe de 912°K pour $x = 0$ à 423°K pour $x = 0,31$ (10) (*figure IV.2*).

IV.1.3.1.1 - Effet Mössbauer

Nous avons effectué des mesures entre 77 et 296°K (*figure IV.3*). Les spectres réalisés à différentes températures permettent de confirmer les valeurs d'effet quadrupolaire, les rapports des populations des divers sites et les rapports des champs internes. Ohta (6) a également obtenu des spectres pour $x = 0, 0.10, 0.175$ à température ambiante. Le tableau IV-4 donne les valeurs de P_i (relation IV-1). La population du site 4 est toujours négligeable et celle du site 3 l'est jusqu'à $x = 0.13$. Les spectres mettent clairement en évidence les sites 0 et 1. L'existence du site 2 est plus douteuse.

% ABS.

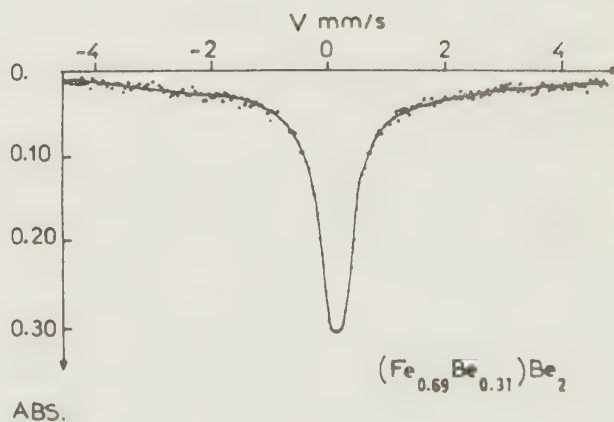
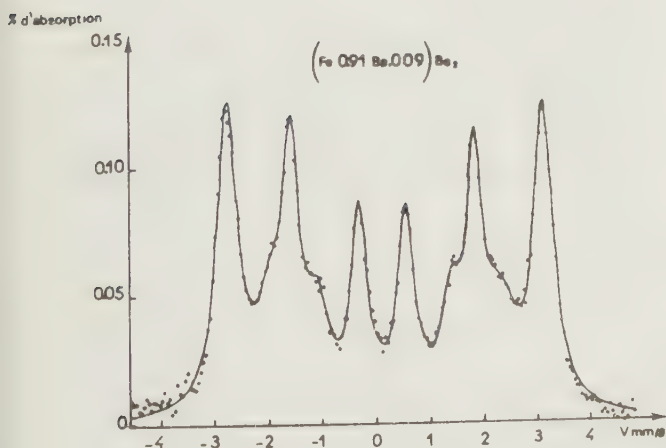
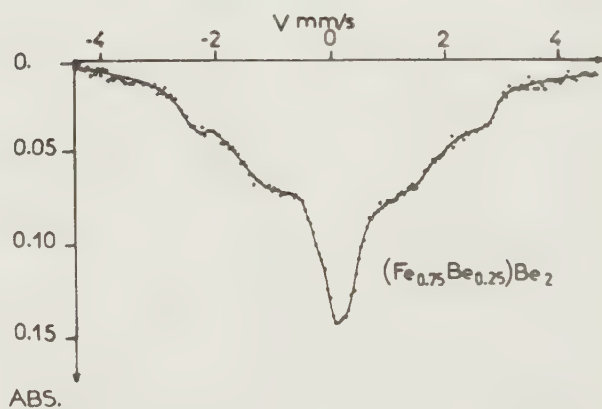
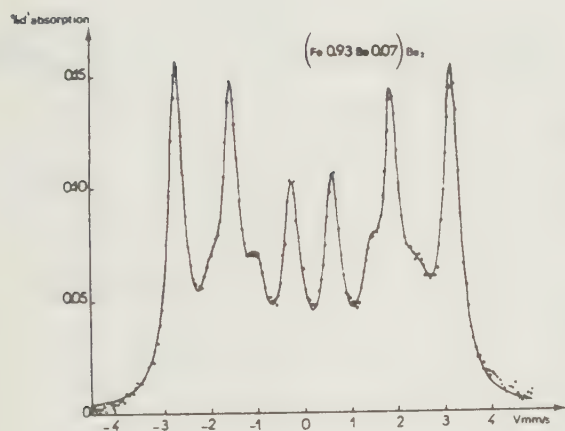
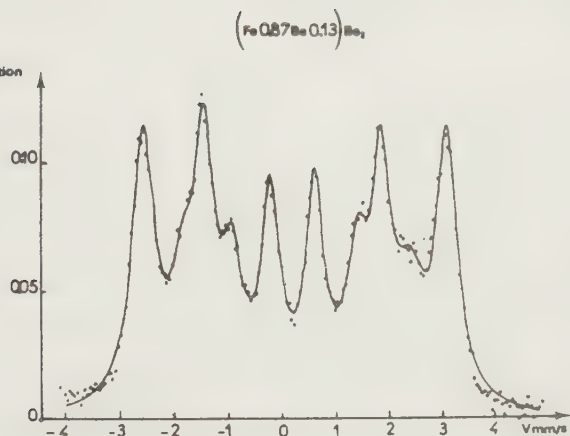
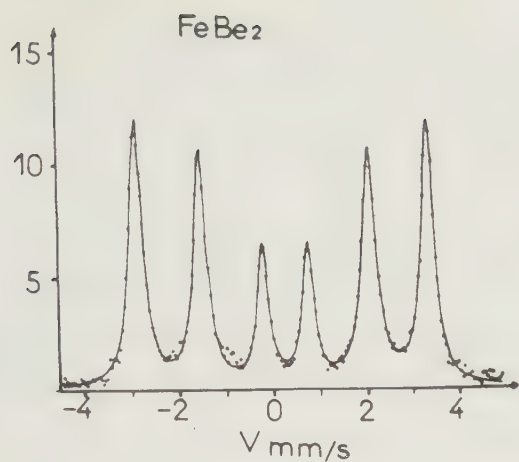


FIGURE IV-3

Spectres Mössbauer, effectués à la température ambiante,
de $(\text{Fe}_{1-x}\text{Be}_x)\text{Be}_2$

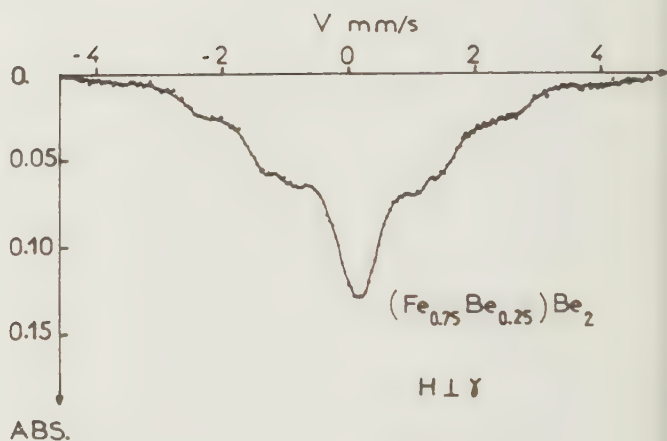
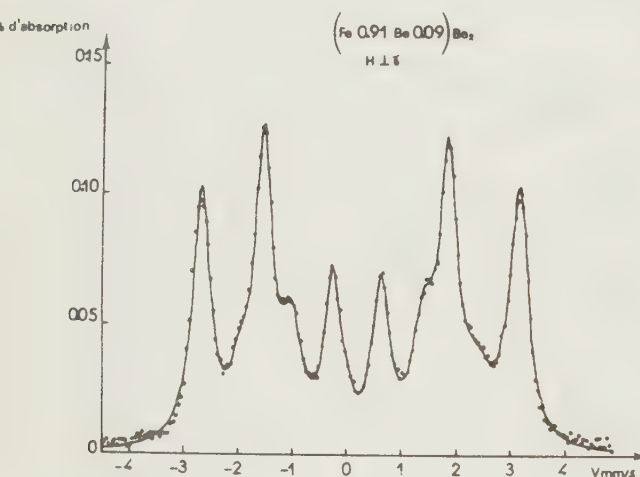
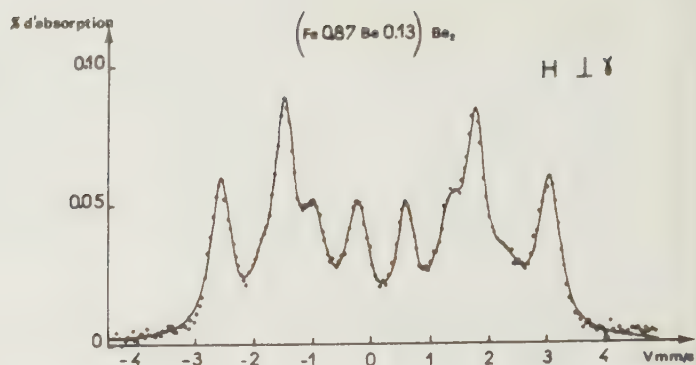
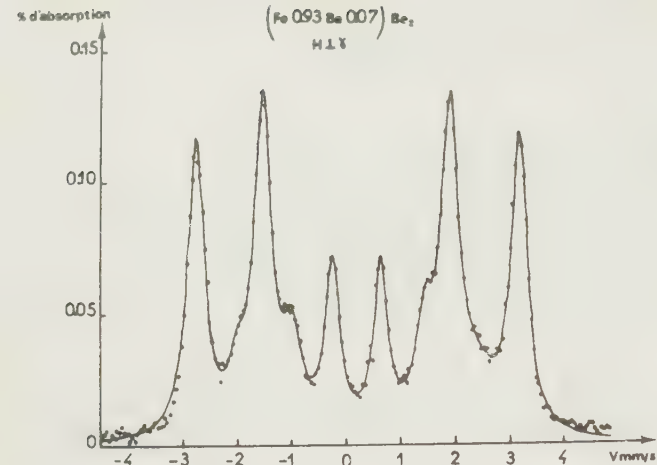


FIGURE IV-4

Spectres Mössbauer effectués à la température ambiante de $(\text{Fe}_{1-x}\text{Be}_x)\text{Be}_2$. Un champ magnétique faible (1,5 KOe) a été appliqué dans une direction perpendiculaire au faisceau gamma.

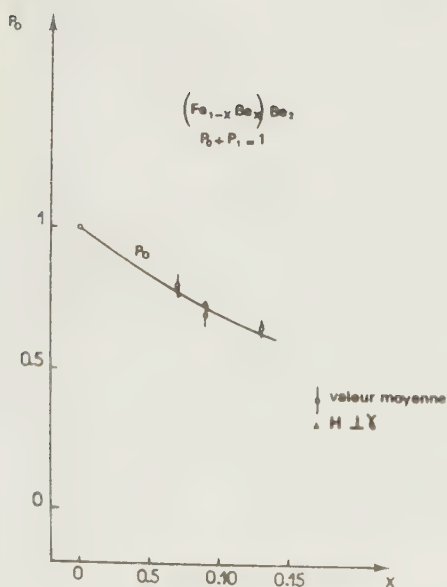


FIGURE IV-5

Variation, avec x , de la population des atomes de fer entourés de quatre atomes de fer dans $(\text{Fe}_{1-x}\text{Be}_x)\text{Be}_2$. La courbe en trait plein est calculée à partir d'une distribution aléatoire des atomes de béryllium sur le sous-réseau du fer. P_0 et P_1 sont normalisés : $P_0 + P_1 = 1$.

En effet, les pics externes de ce site sont très voisins des pics médians du site 1. Pour cette raison nous avons dépouillé les spectres à l'aide des programmes P_1 et P_2 (chapitre II) puis réalisé des spectres en appliquant un champ magnétique faible (de l'ordre de 1.5 KOe) perpendiculaire au faisceau gamma. Ohta (6) a montré, par des mesures d'anisotropie cristalline et par spectrométrie Mössbauer sur monocristal, que la direction d'aimantation facile de FeBe_2 est l'axe c. L'application du champ magnétique oriente les grains de poudre de telle façon que cet axe se place approximativement dans une direction perpendiculaire au faisceau gamma. Les transitions $\Delta I_z = 0$ (raies médianes) se renforcent (*figure IV.4*). Les raies externes du site 2 s'affaiblissent alors que les raies médianes du site 1 se renforcent. On peut analyser le spectre en supposant que seuls les sites 0 et 1 sont présents. La plus grande part de l'intensité du site 2 se trouve dans la partie centrale qui est de toute façon la moins bien résolue.

TABEAU IV-4

x	P_0	P_1	P_2	P_3	P_4
0	1	0	0	0	0
0.07	0.748	0.225	0.025	0.001	0.000
0.09	0.686	0.271	0.040	0.003	0.000
0.13	0.573	0.342	0.077	0.008	0.000
0.25	0.316	0.422	0.211	0.047	0.000

Le premier type de dépouillement réalisé ignore le site 2, le second utilise des contraintes et suppose que les raies symétriques du même site ont même largeur et même amplitude. Les deux analyses conduisent à des résultats identiques pour les sites 0 et 1 (*figure IV.5*). Elles modifient légèrement les populations P_0 et P_1 . La deuxième analyse ne permet cependant pas d'atteindre des valeurs précises et reproductibles des paramètres du site 2 car la disposition de ses raies entraîne une quasi indétermination difficile à lever.

Ohta (6) a donné le champ interne du site 2 pour $x = 0.175$. Nous mettons en doute ce résultat ainsi que certaines valeurs des paramètres qu'il indique. En effet :

1 - Il obtient une largeur de raie de (0.39 ± 0.03) mm/s pour le fer New England Nuclear alors que nous obtenons nous-même moins de 0.29 mm/s. Cet élargissement conduit à des spectres mal résolus. Ainsi il obtient une amplitude maximale de 0,05 pour $x = 0,10$ alors que nous obtenons 0,12 pour $x = 0,13$.

2 - Ohta a supposé que tous les pics d'absorption ont même largeur. Cette hypothèse est fautive à plusieurs égards et peut conduire à placer des raies qui n'existent pas surtout dans des spectres mal résolus.

3 - Ohta a négligé les effets quadrupolaires. Il en résulte une différence nette entre la courbe calculée et la courbe expérimentale principalement dans la zone de la raie 6 du site 1. Cette hypothèse conduit à des erreurs dans le calcul des déplacements isomériques. Les spectres obtenus pour $x = 0,25$ ont été ajustés à la main. Ils ne sont pas sans rappeler, quant à leur forme, ce que l'on observe en présence de phénomènes de relaxation (*figures IV.3 et IV.4*). Soulignons enfin que le spectre correspondant à $x = 0,31$ apparaît comme celui d'un composé paramagnétique aussi bien à 77°K qu'à 293°K. Ce fait est en contradiction apparente avec le résultat de Herr qui attribue à ce composé une température de Curie de 423°K.

Les résultats expérimentaux obtenus à la température ambiante sont rassemblés dans le tableau (IV-5) H_i , ϵ_i , IS_i sont pour le site i le champ interne, l'effet quadrupolaire, le déplacement isomérique par rapport au fer métallique à la température ambiante. Les populations sont telles que $P_0 + P_1 = 1$. Lorsque x est compris entre 0,07 et 0,13, H_2 est compris entre 75 et 78 KOe et le rapport H_2/H_0 entre 0,42 et 0,45 (la variation $H_2(x)$ n'est pas significative). H_0 et H_1 varient linéairement avec x (*figure IV.6*).

$$(IV-3) \quad \begin{cases} H_0 \text{ KOe} = 193 - 157 x & (193,4 \pm 0,6 ; 157 \pm 4) \\ H_1 \text{ KOe} = 144 - 117 x & (144 \pm 1 ; 117 \pm 7) \end{cases}$$

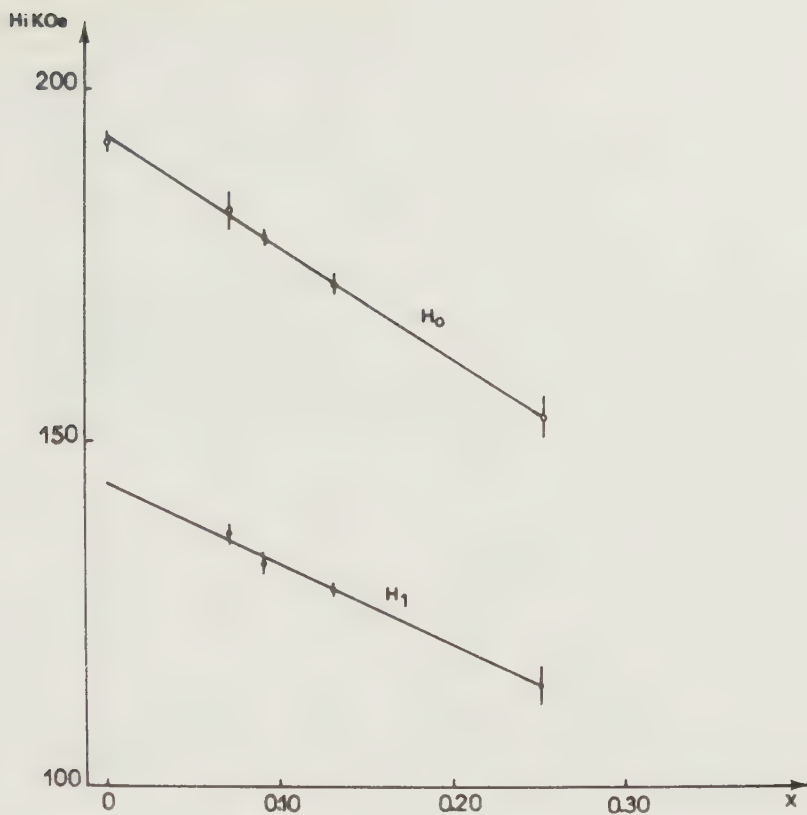


FIGURE IV-6

Variation, à la température ambiante, de H_0 et H_1 , avec x , pour $(Fe_{1-x}Be_x)Be_2$. H_i représente le champ interne d'un atome de fer qui a i atomes de béryllium proches voisins.

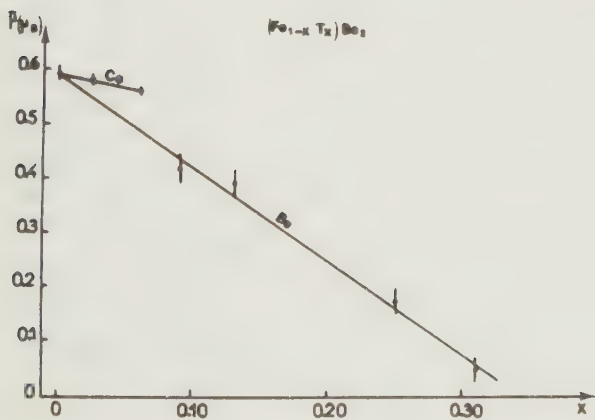


FIGURE IV-7

Moment magnétique moyen, $\bar{\mu}$, en fonction de x pour $(Fe_{1-x}Be_x)Be_2$ et $(Fe_{1-x}Co_x)Be_2$, à la température ambiante.

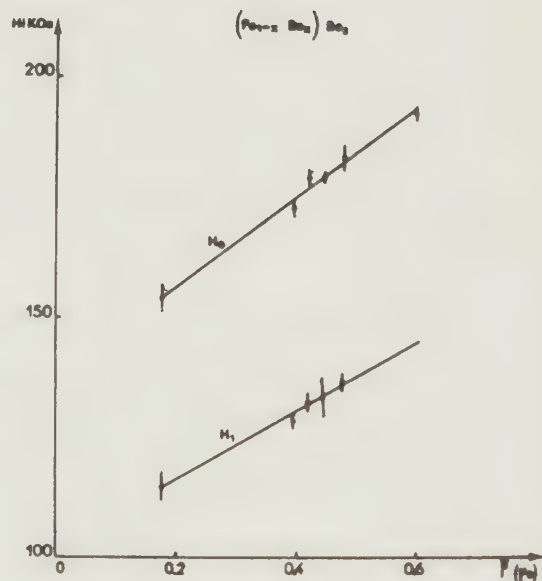


FIGURE IV-8

Corrélations, à la température ambiante, entre H_0 , H_1 et $\bar{\mu}$ pour $(Fe_{1-x}Be_x)Be_2$.

TABLEAU IV-5

x	H _O KOe	ϵ_O mm/s	IS _O mm/s	P _O	Γ_O^{16} mm/s	H _I KOe	ϵ_I mm/s	IS _I mm/s	H _I /H _O	Γ_I^6/Γ_I^1
0	193 (1)	- 0.037 (0.004)	0.16 (0.03)	1	0.35 (0.03)	-	-	-	-	-
0.07	183 (3)	0	0.155 (0.005)	0.85 (0.04)	0.41 (0.02)	137 (2)	- 0.03 (0.03)	0.18 (0.01)	0.75 (0.02)	1.4 (0.3)
0.09	179 (1)	0.034 (0.007)	0.158 (0.012)	0.69 (0.04)	0.42 (0.02)	132.5 (1.7)	0	0.18 (0.02)	0.74 (0.01)	1.5 (0.2)
0.13	173 (1.5)	0.031 (0.009)	0.163 (0.014)	0.54 (0.03)	0.47 (0.03)	129 (1)	0	0.18 (0.02)	0.75 (0.01)	1.6 (0.3)
0.25	154 (4)	-	~ 0.16	-	-	115 (4)	-	-	0.75 (0.04)	-

(-) écarts-type

 Γ_i^j largeur de la jème raie du site i

$$\Gamma_O^{16} = \frac{\Gamma_O^1 + \Gamma_O^6}{2}$$

$$\frac{H_1(o)}{H_o(o)} = 0.744 \pm 0.007 \quad \frac{\left(\frac{dH_1}{dx}\right)}{\left(\frac{dH_o}{dx}\right)} = 0.743 \pm 0.066$$

Le rapport $\frac{H_1(x)}{H_o(x)}$ est constant et voisin de $\frac{3}{4}$ pour $0 \leq x \leq 0.25$. Il est d'ailleurs égal à celui du nombre des atomes de fer premiers voisins. Le tableau (IV-6) compare les résultats déduits de (IV-3) à ceux qu'a obtenus Ohta.

Tableau IV-6

x	H _o KOe Ohta	H _o KOe (IV-3)	H ₁ KOe Ohta	H ₁ KOe (IV-3)
0	192 (5)	193 (1)	-	-
0.10	175 (10)	178 (1)	137 (10)	132 (1.7)
0.175	163 (10)	166 (1.3)	128 (20)	124 (2.2)

Le rapport $\frac{H_1(x)}{H_o(x)}$ d'Ohta est constant et vaut 0.78, valeur vraisemblablement trop forte.

En conclusion, nous constatons que les populations ne sont pas en contradiction avec une distribution au hasard des atomes de béryllium sur le sous-réseau du fer. Les faibles valeurs de ϵ_o et son changement de signe sont une indication de la modification du rapport $\frac{c}{a}$ avec x et du fait que ce rapport est voisin de 1.633. L'ordre de grandeur de ϵ_o est celui que l'on peut obtenir par le calcul de la contribution directe des charges du réseau au gradient de champ électrique. Les déplacements isomériques augmentent faiblement avec x et nous notons que $IS_1(x) > IS_o(x)$

IV.1.3.1.2 - Mesures de moments magnétiques

Herr (1) a montré qu'à 0°K le moment magnétique moyen par atome de composé varie linéairement avec la concentration

$$(IV-4) \quad \bar{\mu}_{\mu_B} = 0.632 - 1.22 \times (0.632 \pm 0.001 ; 1.22 \pm 0.02)$$

La figure (IV.7) présente nos résultats à température ambiante. La variation du moment magnétique est encore linéaire jusqu'à $x = 0.31$ pour lequel $\bar{\mu} = 0.048 \mu_B$

$$(IV-5) \quad \bar{\mu}_{\mu_B} = 0.594 - 1.72 \times (\pm 0.009) (\pm 0.05)$$

Nous avons exprimé les relations $H_i = a_i + b_i \bar{\mu}$. Nous avons calculé a_i et b_i à partir des valeurs expérimentales et non à partir des relations (IV-3) et (IV-5) afin de disposer d'une vérification de la linéarité et d'éviter un cumul d'erreurs qui pourrait résulter du calcul direct. Nous obtenons (figure IV-8)

$$(IV-6) \quad \left\{ \begin{array}{l} H_0 = 138 + 94 \bar{\mu} \\ \text{KOe} \quad (\pm 2) \quad (\pm 4) \\ \\ H_1 = 102 + 72 \bar{\mu} \\ \text{KOe} \quad (\pm 2) \quad (\pm 4) \\ \\ \frac{a_1}{a_0} = 0.74 \pm 0.02 \quad \frac{b_1}{b_0} = 0.76 \pm 0.08 \end{array} \right.$$

Nous disposons d'un échantillon dont la composition annoncée s'est avérée être fausse. Nous obtenons

$$\left\{ \begin{array}{ll} H_0 = (179.5 \pm 1) \text{KOe} & \epsilon_0 = (0.031 \pm 0.007) \text{ mm/s} \\ H_1 = (134 \pm 4) \text{KOe} & \epsilon_1 = 0 \quad IS_0 = (0.160 \pm 0.008) \text{ mm/s} \\ & IS_1 = (0.18 \pm 0.01) \text{ mm/s} \\ \bar{\mu}_{293^\circ K} = (0.442 \pm 0.004) \mu_B \end{array} \right.$$

L'utilisation des trois relations $H_0(x)$, $H_1(x)$, $\bar{\mu}(x)$ donne respectivement :

$$x_0 = 8,9 \%$$

$$x_1 = 8,5 \%$$

$$x_{\bar{\mu}} = 8,8 \%$$

Ce résultat est un test de la cohérence des mesures de champs internes et de moment magnétique.

IV.1.3.2 - Composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{Be}_2$ où $\text{T} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$

IV.1.3.2.1 - Effet Mössbauer

Ces trois éléments conduisent à des spectres similaires (*figure IV.9*). Les raies 2 et 5 du site 1 sont très visibles alors que les raies 1 et 6 du même site sont voisines des raies 2 et 5 du site 0. Les épaulements nettement visibles correspondent bien au site 1 :

- l'intensité est importante
- l'intensité augmente en présence du champ magnétique. Si ces raies étaient les raies externes du site 2, leurs intensités auraient diminué.

Les populations sont telles que $P_0 + P_1 = 1$. Le défaut des mesures réside dans le faible nombre d'échantillons étudiés. Aussi, même dans le cas du vanadium pour lequel, outre $x = 0$, nous n'avons que $x = 0,07$, nous avons fait l'hypothèse que $H_0(x)$ est linéaire. En tout état de cause, compte-tenu de la précision des mesures de champs internes par effet Mössbauer, cette hypothèse ne peut être fautive. Nous avons estimé les coefficients de la relation linéaire $H_1(x)$ en supposant que le rapport β :

$$(IV-7) \quad \beta = \frac{\alpha_0}{\alpha_{0.07}} \quad \text{avec} \quad \alpha_x = \frac{H_1(x)}{H_0(x)}$$

reste pratiquement le même que pour le titane et le chrome.

$$(IV-8) \quad \beta_{\text{Cr}} = 1.031 < \beta_{\text{V}} < 1.045 = \beta_{\text{Ti}}$$

Les résultats obtenus à la température ambiante figurent au tableau (IV-7) et les relations $H_i(x) = a_i + b_i x$ au tableau (IV-8) (*figure IV.10*)

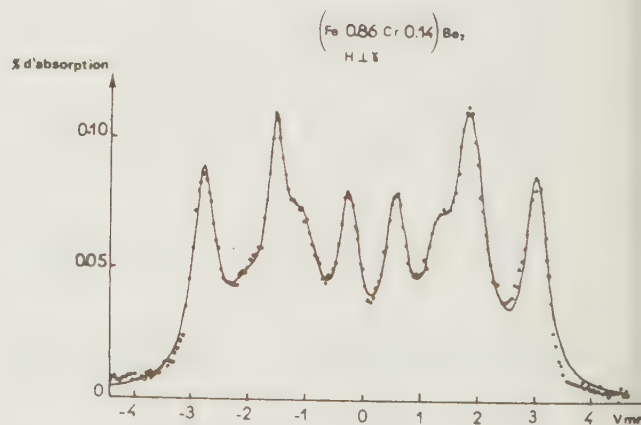
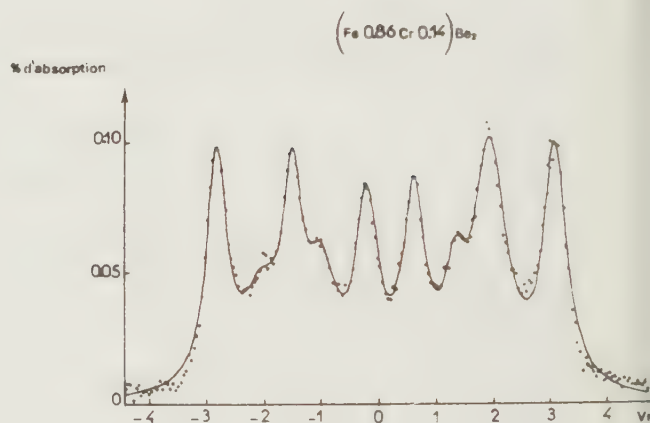
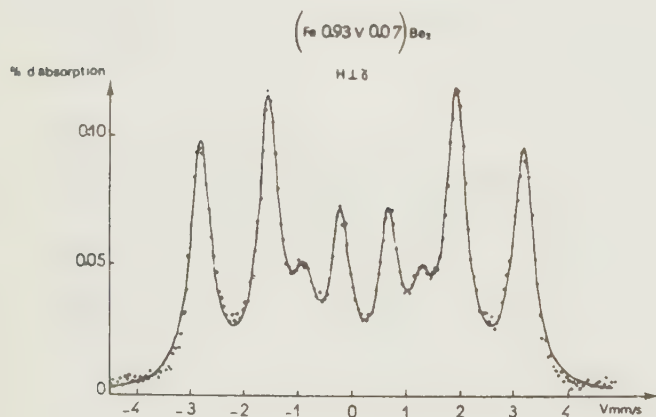
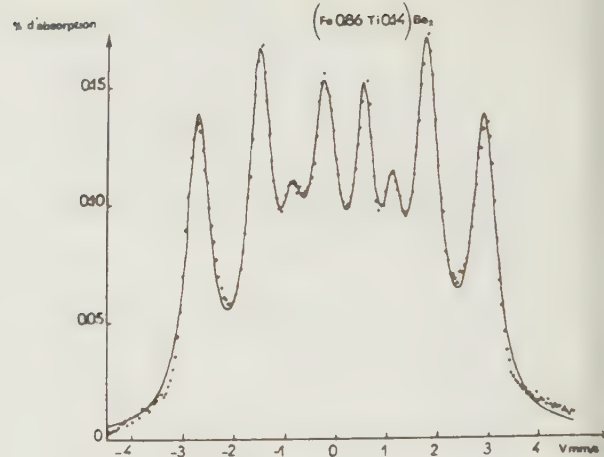
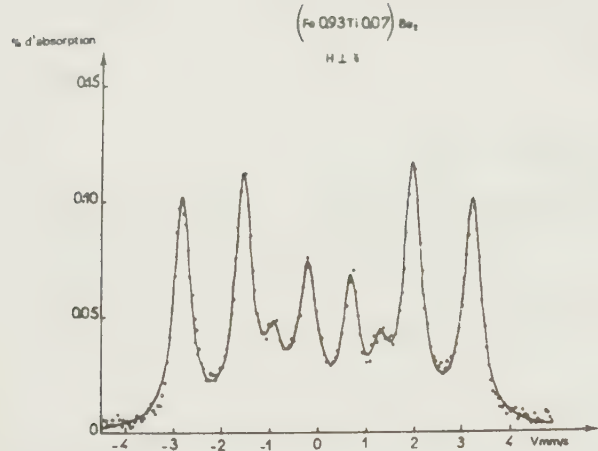
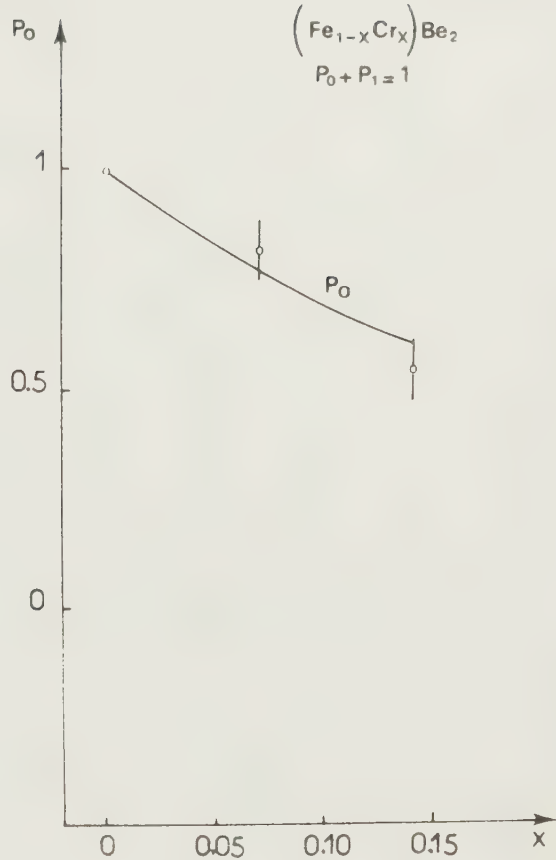
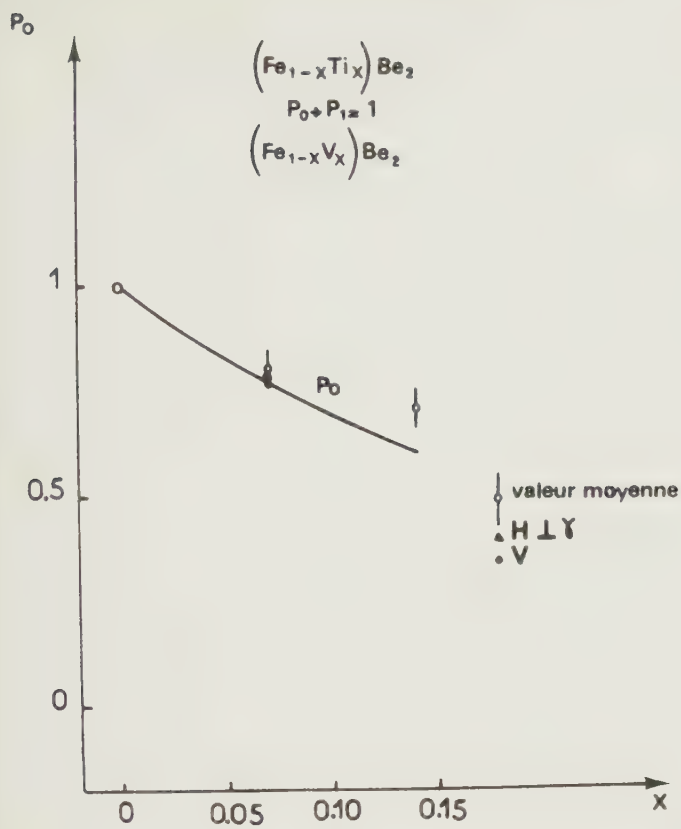


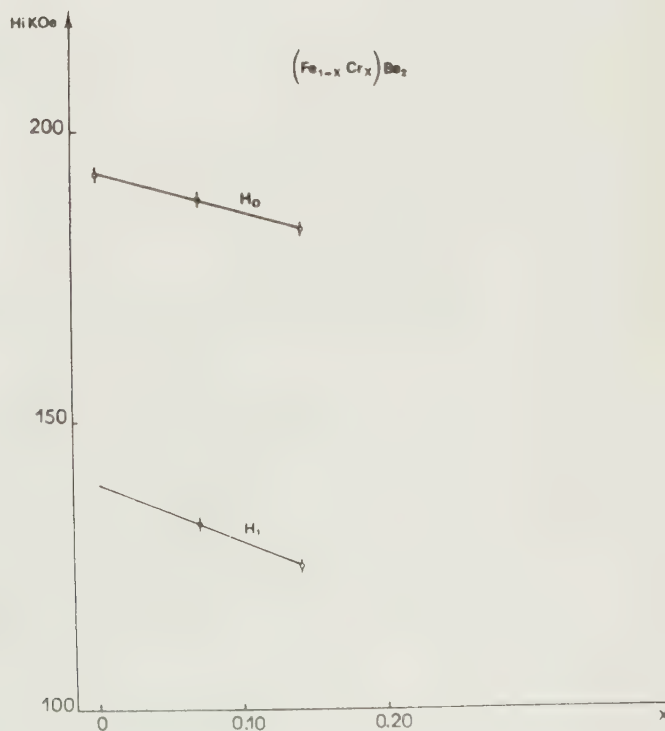
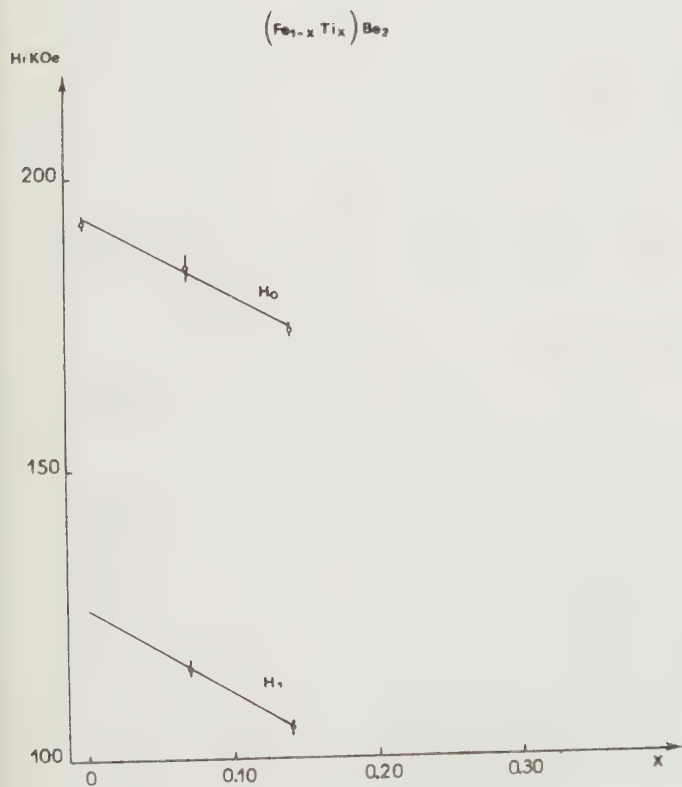
FIGURE IV-9

Spectres Mössbauer, à la température ambiante, de composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}) \text{ Be}_2$ où $\text{T} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$.

Le symbole H $\perp$ γ indique que le spectre correspondant a été effectué en appliquant un champ magnétique faible (1,5 KOe) dans une direction perpendiculaire au faisceau gamma.



a



b

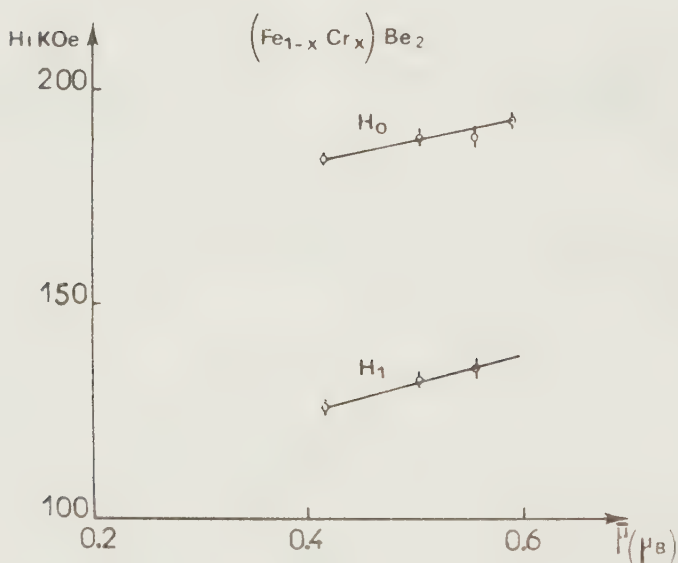
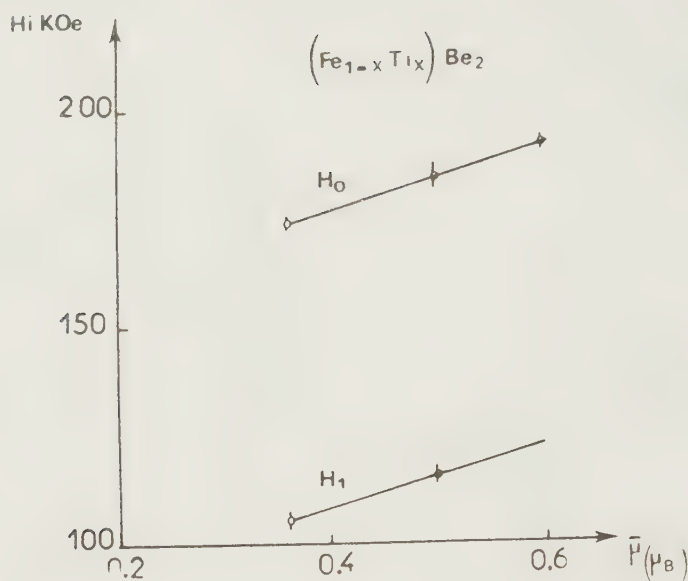


FIGURE IV-10

Composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{Be}_2$ où $T = \text{Ti}, \text{Cr}$

- Population P_0 des atomes de fer qui ont quatre atomes de fer proches voisins. La courbe en trait plein est calculée dans l'hypothèse d'une répartition aléatoire des atomes T sur le sous-réseau du fer.
- Variation, avec x , des champs H_0 et H_1 , à la température ambiante, H_i est le champ interne d'un atome de fer qui a i atomes T premiers voisins
- Corrélations, à la température ambiante entre H_0 , H_1 et le moment magnétique moyen $\bar{\mu}$.

TABLEAU IV-7

Elément	x	H _o KOe	ε _o mm/s	IS _o mm/s	P _o	H ₁ KOe	ε ₁ mm/s	IS ₁ mm/s	H ₁ /H _o
Ti	0.07	185 (3)	- 0.032 (0.005)	0.156 (0.014)	0.81 (0.04)	116 (2)	- 0.06 (0.01)	0.10 (0.01)	0.627 (0.017) * 0.624 (0.011)
	0.14	174 (1)	- 0.015 (0.013)	0.174 (0.011)	0.72 (0.04)	106 (1)	- 0.07 (0.01)	0.10 (0.02)	0.606 (0.008)
V	0.07	185 (1)	- 0.030 (0.011)	0.152 (0.009)	0.78 (0.07)	115 (3)	- 0.09 (0.02)	0.09 (0.01)	0.621 (0.018) * 0.623 (0.004)
	0.03	188.5 (2)	- 0.03 (0.01)	0.173 (0.012)	0.80 (0.07)	134 (2)	- 0.06 (0.02)	0.10 (0.02)	0.713 (0.014)
Cr	0.07	188.5 (1)	- 0.05 (0.006)	0.176 (0.014)	0.82 (0.05)	132 (2)	- 0.08 (0.015)	0.10 (0.03)	0.702 (0.009)
	0.14	183 (1)	- 0.04 (0.01)	0.172 (0.011)	0.55 (0.07)	125 (1)	- 0.106 (0.015)	0.10 (0.03)	0.683 (0.011)

* Rapport moyen $\frac{H_1}{H_o}$ pour $77^\circ\text{K} \leq T \leq 296^\circ\text{K}$

TABLEAU IV-8

Elément	$H_0(x)$ KOe	$H_1(x)$ KOe	a_1/a_0
Ti	193 - 132 x (1) (12)	126 - 146 x (3) (39)	0.65 (0.02)
V	193 - 110 x (1) (32)	* 125 - 141 x (1) (11)	* 0.647 (0.004)
Cr	193 - 69 x (1) (4)	139 - 101 x (2) (33)	0.722 (0.014)

* Les valeurs figurant entre parenthèses sont les limites obtenues en utilisant l'hypothèse (IV-8).

IV.1.3.2.2 - Mesures de moments magnétiques

De la même façon qu'au paragraphe précédent, nous avons supposé que $\bar{\mu}(x)$ varie linéairement pour le cas du vanadium. Ceci entraîne une grande incertitude sur la pente (tableau IV-9).

TABLEAU (IV-9)

Elément	$\bar{\mu}(x)\mu_B$
Ti	0.600 - 1.66 x (0.014) (0.16)
V	0.594 - 1.9 x (0.009) (0.4)
Cr	0.594 - 1.26 x (0.009) (0.12)

Enfin, nous avons calculé les relations $H_1(\bar{\mu})$ directement à partir des points expérimentaux (tableau IV-10).

TABLEAU (IV-10)

Elément	$H_0(\bar{\mu})$ KOe	$H_1(\bar{\mu})$ KOe
Ti	146 + 79 $\bar{\mu}$ (1) (1)	79 + 75 $\bar{\mu}$ (10) (20)
V	158 + 58 $\bar{\mu}$ (12) (17)	* 81 + 74 $\bar{\mu}$ (3) (6)
Cr	163 + 49 $\bar{\mu}$ (2) (11)	97 + 68 $\bar{\mu}$ (5) (10)

* Remarque du tableau (IV-8)

En conclusion partielle nous notons également que la disposition des atomes étrangers sur le sous-réseau du fer ne contredit pas la distribution au hasard. L'effet quadrupolaire du site 0 est confirmé ; il reste négatif et varie peu avec x traduisant une variation moins rapide des paramètres a et c que dans le cas de l'atome de béryllium bien plus petit. Le déplacement iso-mérique IS_0 varie peu et garde une valeur qui est du même ordre de grandeur que dans le cas du béryllium. Enfin, l'effet quadrupolaire des atomes de fer voisins d'un atome T est plus fortement négatif et on a toujours $IS_1(x) < IS_0(x)$

IV.1.3.3 - Composés $(Fe_{1-x}Mn_x) Be_2$

Les températures de Curie mesurées par Herr (1) passent de 853°K pour x = 0.06 à 190°K pour x = 0.75.

IV.1.3.3.1 - Effet Mössbauer

Les variations des champs internes dues au manganèse sont beaucoup plus faibles qu'avec les éléments précédents. Les épaulements flanquent les raies extrêmes (*figure IV.11*). Nous avons placé trois sites dans ces spectres. Comme le troisième est peu intense, nous n'avons pu obtenir que les raies externes de ce site. Nous ne donnerons pas son déplacement isomérique car nous ignorons son effet quadrupolaire. Pour les mêmes raisons, son champ interne est relativement imprécis. Nous n'attachons, de ce fait, pas de signification à la variation $H_2(x)$. Les spectres $x = 0.25$ ont été dépouillés en utilisant des contraintes. Enfin, tant à 296 qu'à 77°K le spectre de $(\text{Fe}_{0.50}\text{Mn}_{0.50})\text{Be}_2$ apparaît comme celui d'un composé paramagnétique contrairement à ce que l'on peut prévoir d'après la température de Curie. Tous les spectres réalisés pour $x > 0.50$ présentent le même aspect que pour $x = 0.50$. Les tableaux (IV-11) et (IV-12) résument les résultats obtenus à la température ambiante jusqu'à $x = 0.25$. Les populations P_0 , P_1 , P_2 apparaissent sur la *figure IV.11*.

IV.1.3.3.2 - Mesures de moments magnétiques

La variation de $\bar{\mu}$ avec x est encore linéaire (*figure IV-12*)

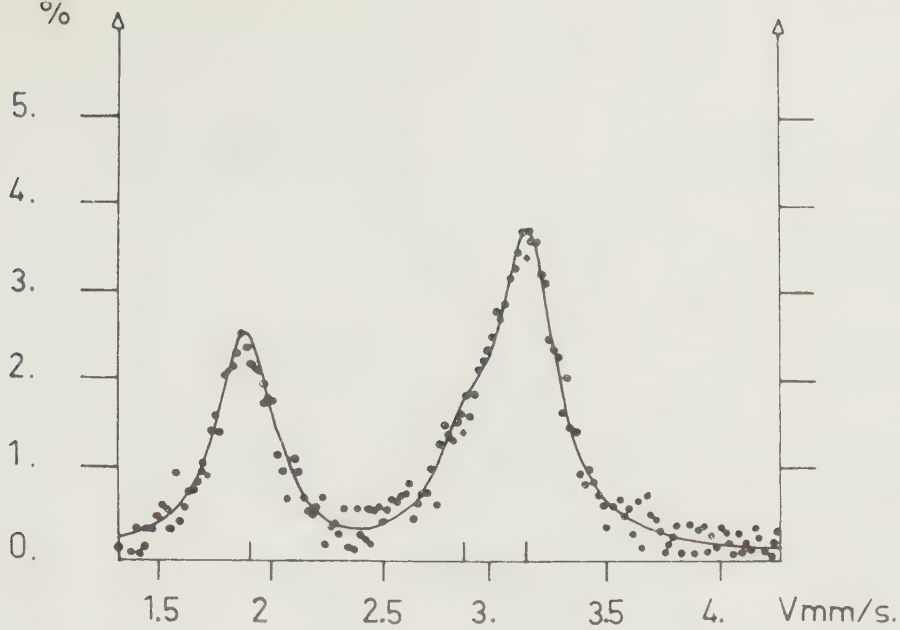
$$(IV-9) \quad \bar{\mu} = 0.597 - 0.518 x$$

$$(\pm 0.003) \quad (\pm 0.022)$$

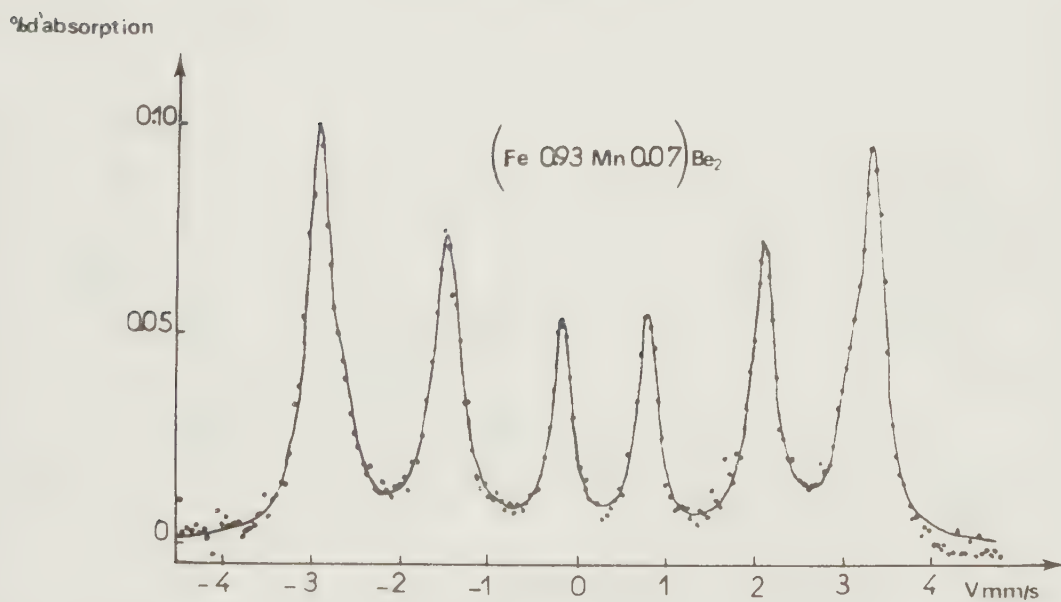
Nous tirons, de même que précédemment (*figure IV-13*)

$$(IV-10) \quad \begin{cases} H_0 = 161 + 54 \bar{\mu} \\ \quad (2) \quad (3) \\ H_1 = 135 + 71 \bar{\mu} \\ \quad (1) \quad (2) \end{cases}$$

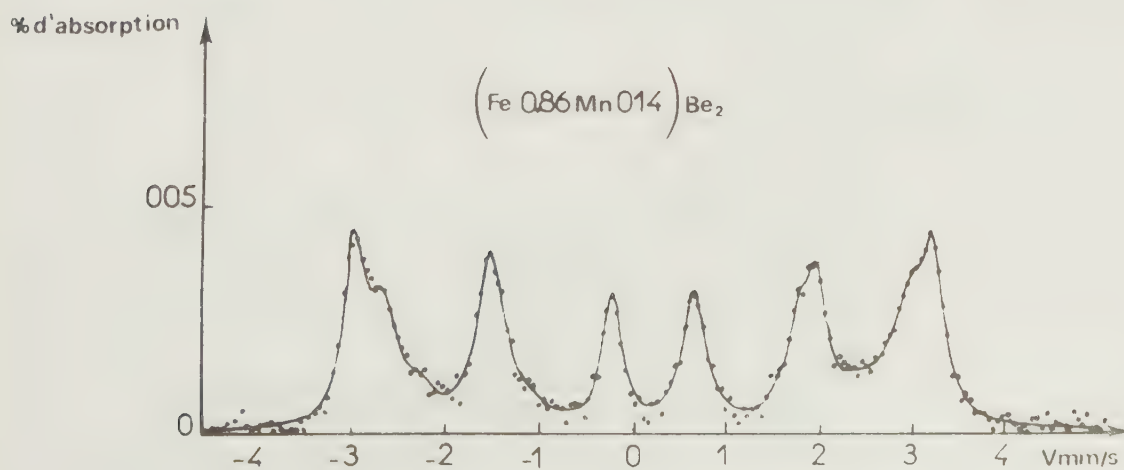
En conclusion partielle, nous constatons que la distribution des atomes de manganèse n'est pas en contradiction avec une distribution au hasard. L'effet quadrupolaire négatif du site 0 est encore confirmé. Les déplacements isomériques ne varient pratiquement pas avec la concentration et sont du même ordre de grandeur pour les sites 0 et 1 et ceci quelle que soit la température comprise entre 77 et 296°K.



→
 $(\text{Fe}_{0.94}\text{Mn}_{0.06})\text{Be}_2$



α



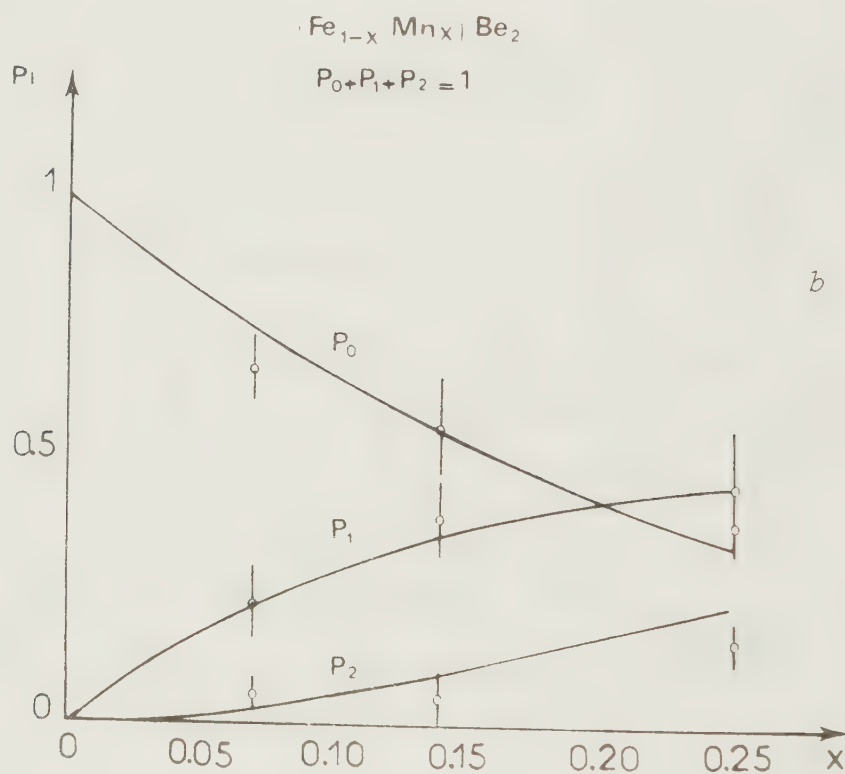
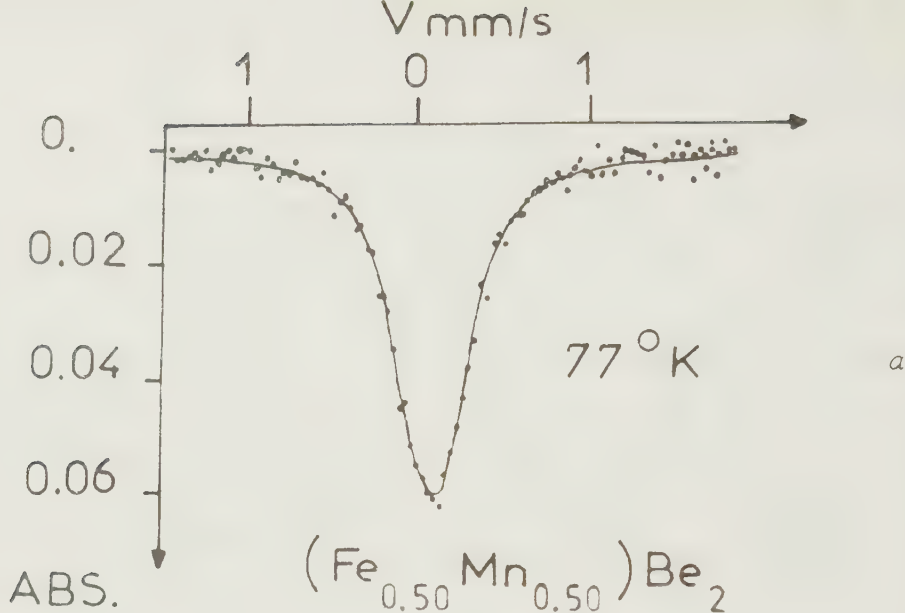


FIGURE IV-11

Composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Be}_2$

- a) Spectres Mössbauer, à la température ambiante sauf pour $(\text{Fe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50})\text{Be}_2$. Les pics extérieurs ont été étudiés dans une gamme de vitesses étendue pour $(\text{Fe}_{0,94}\text{Mn}_{0,06})\text{Be}_2$.
- b) Variations des populations P_0, P_1, P_2 avec x . P_i représente la population des sites de fer ayant i atomes de manganèse proches voisins. Les courbes en trait plein sont calculées dans l'hypothèse d'une distribution aléatoire des atomes de manganèse.

TABLEAU IV-11 Composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Be}_2$

x	H_o KOe	ϵ_o mm/s	IS_o mm/s	P_o	H_1 KOe	ϵ_o mm/s	IS_1 mm/s	P_1	H_1/H_o	H_2 KOe	H_2/H_o
0.07	191.8 (1.1)	- 0.044 (0.014)	0.147 (0.011)	0.67 (0.06)	175.4 (1.5)	- 0.051 (0.009)	0.142 (0.021)	0.23 (0.06)	0.914 (0.014) *0.927 (0.003)	142 (8)	0.74 (0.04)
0.14	190 (3)	- 0.044 (0.017)	0.158 (0.010)	0.56 (0.08)	172.2 (3.7)	0	0.144 (0.014)	0.39 (0.07)	0.909 (0.036) *0.916 (0.008)	147 (10)	0.78 (0.05)
0.25	186 (4)	- 0.062 (0.011)	0.15 (0.01)	0.46 (0.10)	168 (4)	- 0.052 (0.010)	0.14 (0.03)	0.38 (0.06)	0.903 (0.015) *0.909 (0.012)	139 (10)	0.75 (0.08)

* Valeur moyenne du rapport H_1/H_o pour $77^\circ\text{K} \leq T \leq 296^\circ\text{K}$

TABLEAU IV-12

$H_o(x)$ KOe	$H_1(x)$ KOe	a_1/a_o
193 - 28 x (1) (4)	178 - 41 x (0.5) (2)	0.922 (0.005)

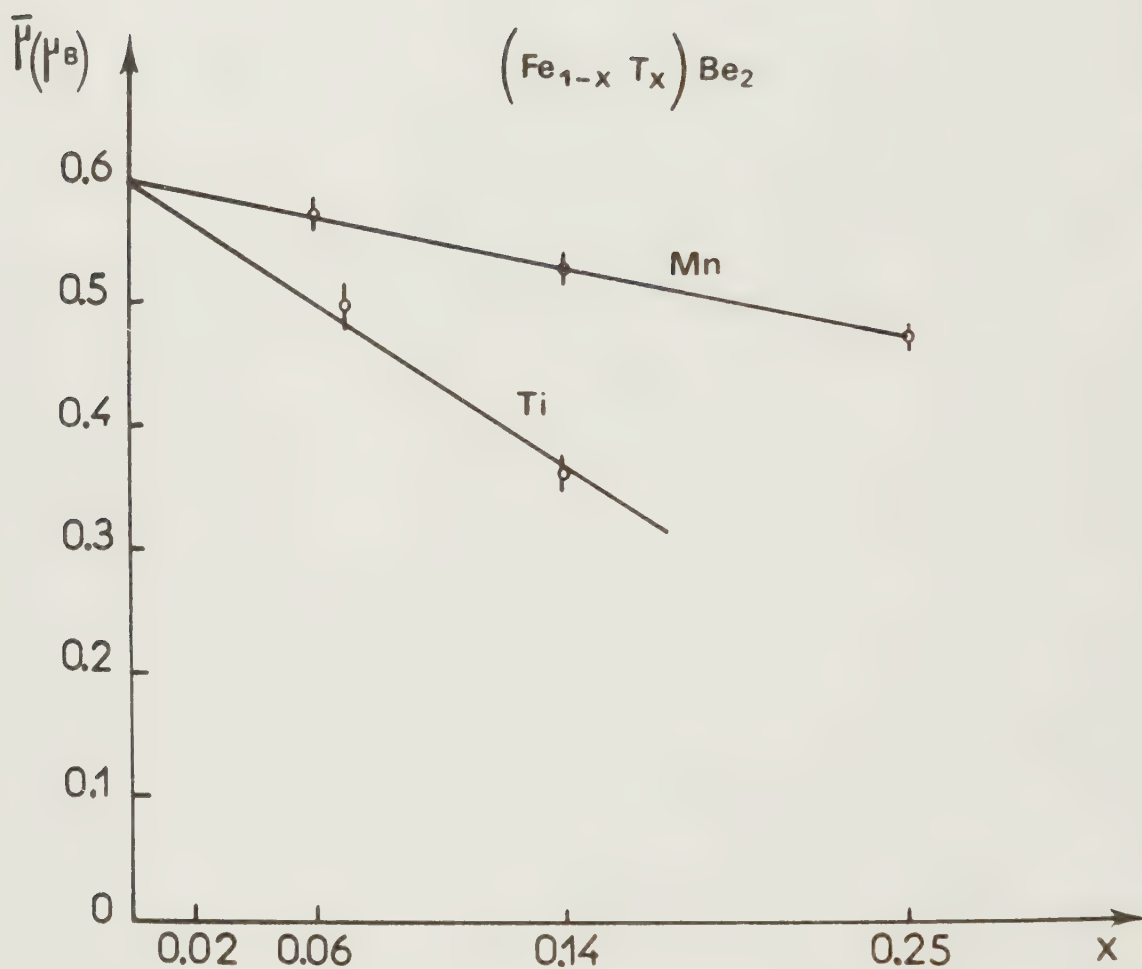
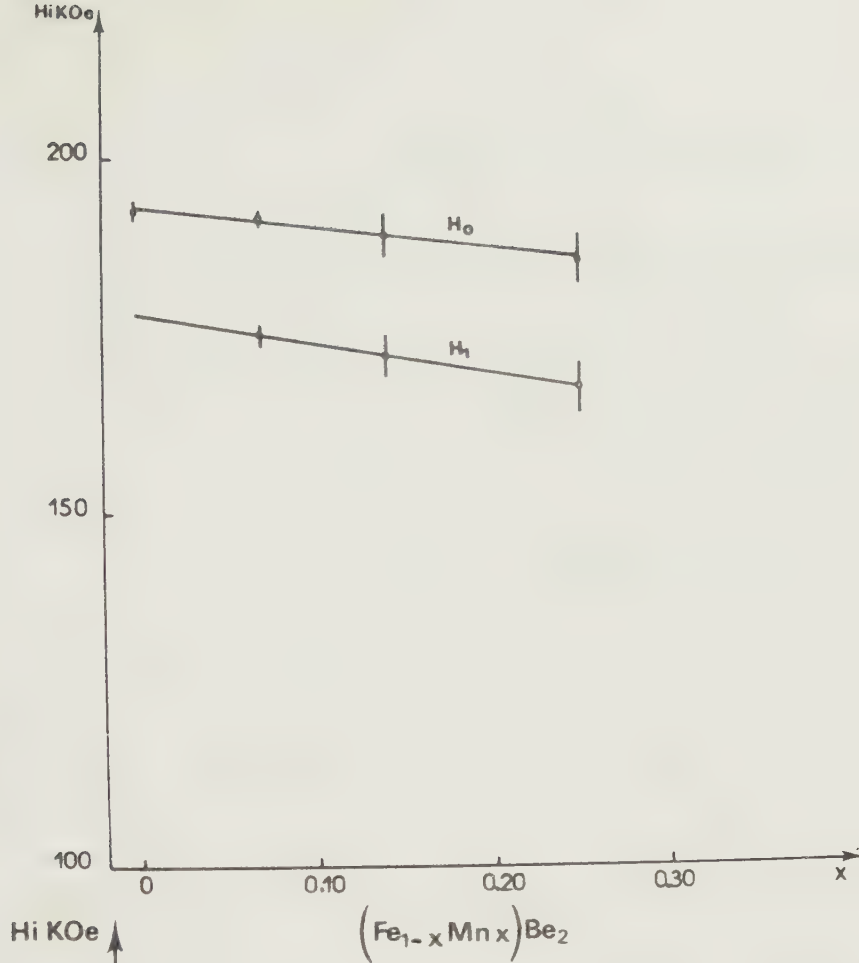
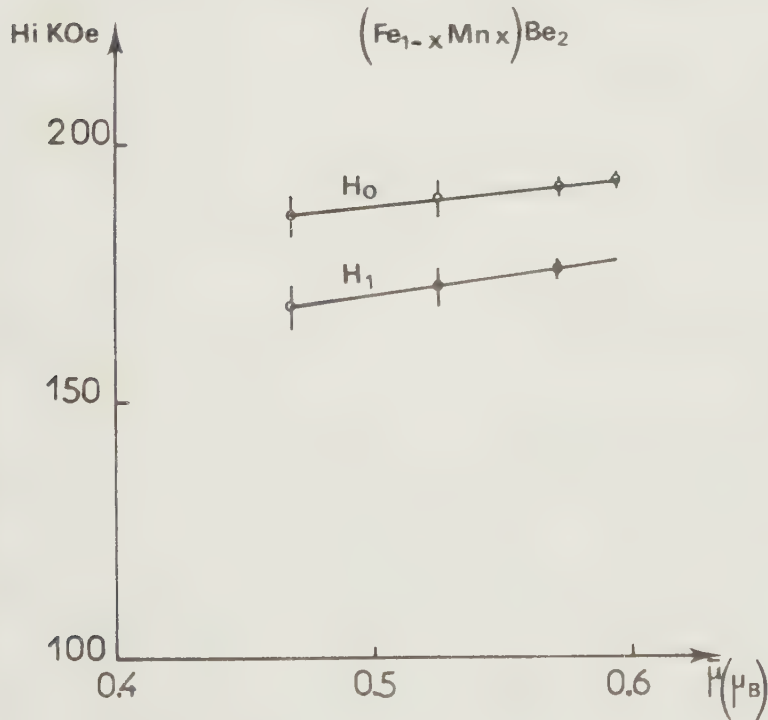


FIGURE IV-12

Moment magnétique moyen, $\bar{\mu}$, en fonction de x , pour $(Fe_{1-x}Mn_x)Be_2$ et $(Fe_{1-x}Ti_x)Be_2$ à la température ambiante.



a



b

FIGURE IV-13

Composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Be}_2$ à la température ambiante

a) variation avec x des champs H_0 et H_1 .

H_i est le champ interne d'un atome de fer qui a i atomes de manganèse premiers voisins.

b) corrélations entre H_0 , H_1 et $\bar{\mu}$

IV.1.3.4 - Composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Be}_2$ et $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Be}_2$

Les spectres des alliages Fe-Ni sont des spectres à "un champ" (chapitre III). L'effet du nickel est essentiellement d'élargir les raies. Lorsque le nickel est en solution solide diluée dans le fer, il fait varier les champs internes des atomes de fer premiers, seconds, troisièmes voisins de $\Delta H/H = 0.0163$ (7). Nous avons voulu voir si un effet analogue s'observe dans les bérylliures de fer.

IV.1.3.4.1 - Effet Mössbauer

Sur les spectres les plus riches en l'élément T ($x_{\text{Co}} = 0.06$, $x_{\text{Ni}} = 0.04$), il n'apparaît pas d'épaulements (*figure IV.14*). Tout au plus pouvons nous voir des raies de très faible intensité, flanquant les raies principales 2 et 4, et vraisemblablement liées à la présence d'impuretés de béryllium sur le sous-réseau du fer. Le domaine de concentration est très limité au voisinage de $x = 0$. La précision des variations des champs internes est faible car ces champs diminuent lentement. Les tableaux (IV-16) et (IV-17) résument les résultats obtenus à la température ambiante. Les ordres de grandeur du déplacement isomérique et de l'effet quadrupolaire sont analogues à ceux que nous avons obtenus précédemment.

TABLEAU IV-16

Elément	x	H_o KOe	ϵ_o mm/s	IS_o mm/s
Co	0.02	192.5 (1)	- 0.030(0.003)	0.163 (0.004)
	0.06	190.5 (1)	- 0.029(0.003)	0.168 (0.004)
Ni	0.01	192 (1)	- 0.033(0.004)	0.163 (0.006)
	0.02	191 (1)	- 0.026(0.005)	0.166 (0.006)
	0.04	190 (1)	- 0.033(0.004)	0.167 (0.006)

TABLEAU IV-17

Elément	$H_o(x)$ KOe
Co	193 - 40 x (1) (13)
Ni	193 - 67 x (1) (9)

IV.1.3.4.2 - Mesures de moments magnétiques

Les résultats sont les suivants (tableau IV-18).

TABLEAU IV-18

Elément	$\bar{\mu}_{\mu B}$
Co	0.595 - 0.522 x (0.001) (0.002)
Ni	0.585 - 1.39 x (0.009) (0.39)

Compte-tenu de la forte incertitude sur $(\frac{d\bar{\mu}}{dx})_{Ni}$, nous donnerons $H_o(\bar{\mu})$ pour cet élément à titre indicatif. Nous obtenons (tableau IV-19) et *figure IV.15*

TABLEAU IV-19

Elément	H_o KOe
Co	146 + 79 $\bar{\mu}$ (16) (28)
Ni	166 + 48 $\bar{\mu}$

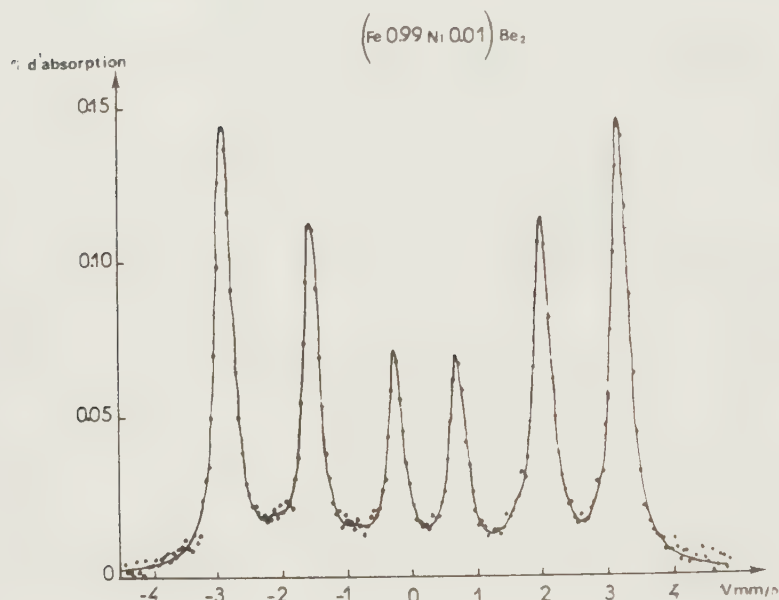
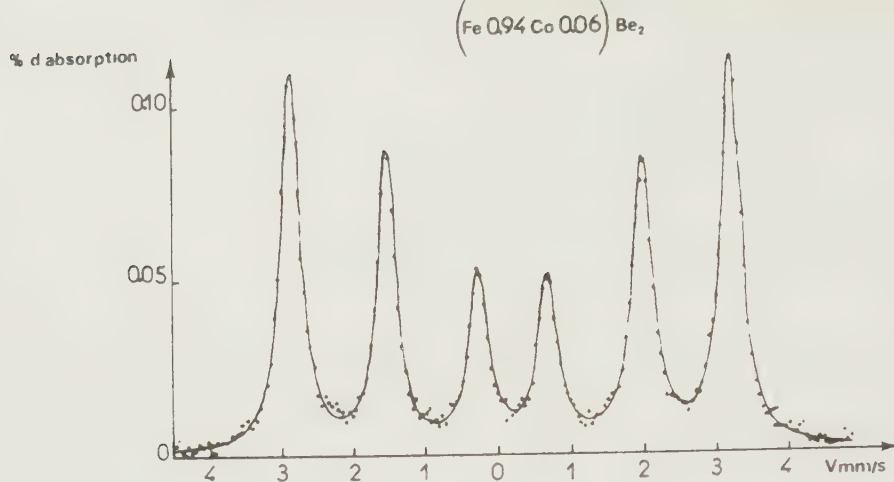


FIGURE IV-14

Spectres Mössbauer de $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Be}_2$
et $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Be}_2$ à la température ambiante.

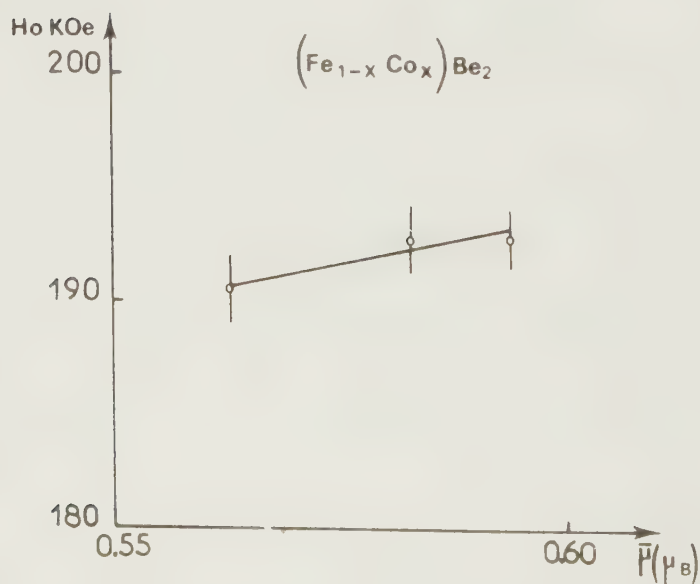


FIGURE IV-15

Corrélation entre H_o et $\bar{P}$
pour $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Be}_2$ à la
température ambiante.

IV.1.4 - Discussion

Herr (1) a montré que dans FeBe_2 la demi-bande $3d\uparrow$ est pratiquement pleine alors que la demi-bande $3d\downarrow$ est approximativement à moitié pleine (3.1 électrons). La variation du moment magnétique dans les solutions $(\text{Fe}_{1-x}\text{Be}_x)\text{Be}_2$ s'expliquerait alors par le transfert de 0.58 électrons s par atome de béryllium dans la demi-bande $3d\downarrow$. Il resterait alors 1.42 électron dans la bande s de l'alliage : en effet, le transfert $s \rightarrow d$ ne se produirait qu'à partir d'une concentration pour laquelle $n_s = 1.42$ électron. Cette explication déduite des mesures magnétiques est confirmée par les mesures de coefficient de chaleur spécifique électronique γ . Ce modèle conduit à une disparition du ferromagnétisme fort pour une composition C_0 voisine de celle du composé FeBe_5 ce qui est confirmé à l'expérience. Ainsi, le moment magnétique de $(\text{Fe}_{0.69}\text{Be}_{0.31})\text{Be}_2$ est de $0.26 \mu_B$ à 4.2°K alors que celui de FeBe_5 est pratiquement nul. Au voisinage de C_0 , γ est très élevé : il ne traduit plus la variation de densité d'états au niveau de Fermi. Pour Kuentzler (8) cette chaleur spécifique pourrait s'expliquer par la présence d'îlots magnétiques. Herr (1) est en désaccord avec cette conclusion : le fait que les courbes d'aimantation σ en fonction de H_1/T (H_1 champ magnétique appliqué) pour diverses températures ne se recouvrent pas, signifie que FeBe_5 n'est pas superparamagnétique et ne contient pas d'îlots à ces températures ($\sim 4^\circ\text{K}$). Kuentzler (9) donne une interprétation analogue de γ pour le composé $(\text{Fe}_{0.16}\text{Mn}_{0.84})\text{Be}_2$ proche de la concentration critique d'apparition du ferromagnétisme.

Les propriétés électroniques des composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{Be}_2$ où T est un élément de la première série de transition ont également été interprétés par Herr, Kuentzler et Jesser (10). Les mesures magnétiques et les mesures de chaleur spécifique sont cohérentes avec le modèle de bande rigide pour $\text{T} = \text{Co}, \text{Ni}$: la demi-bande $3d\downarrow$ se remplit. Pour les éléments situés à gauche du fer, deux interprétations sont proposées (1), (10) :

- Si l'énergie du niveau de Fermi est celle du sommet de la demi-bande $3d\uparrow$ (FeBe_2 est alors considéré comme limite entre le ferromagnétisme fort et le ferromagnétisme faible), la diminution du moment par introduction de V, Cr, Mn est due au désemploi de la bande $3d$ et particulièrement de la demi-bande $3d\uparrow$.

- Si ce n'est pas le cas, le modèle de l'état lié virtuel est utilisé. Le coefficient de chaleur spécifique électronique γ passe par un maximum pour $T = Cr$. Les mesures de γ et les mesures d'aimantation sont alors en accord avec ce modèle. Plus la différence de charge entre la matrice et l'impureté devient négative, plus le potentiel répulsif est fort. L'état lié virtuel traverse le niveau de Fermi lorsque $T = Cr$; il est pratiquement au-dessus de ce dernier pour $T = V$. Le niveau lié virtuel extrait X électrons de la bande $d \uparrow$, qui se vident alors dans la bande $d \downarrow$ incomplète. X vaut respectivement 3,1 ; 2,2 et 1 pour $T = V, Cr, Mn$. Il est inférieur à $X = 5$ ce qui correspond à un état lié virtuel vide : plus la perturbation est forte, plus l'état lié virtuel se désempplit dans $3d \downarrow$.

Nous discuterons tout d'abord les résultats obtenus sur les composés $(Fe_{1-x}Be_x)Be_2$ puis sur les solutions solides à base d'éléments de la première série de transition.

IV.1.4.1 - Composés $(Fe_{1-x}Be_x)Be_2$

Le rapport du nombre de porteurs magnétiques par atome, déduit de la mesure des constantes de Curie-Weiss, au nombre de porteurs, déduit des mesures de moments à saturation, permet de classer le ferromagnétisme de $FeBe_2$ comme limite entre un modèle itinérant et un modèle localisé (11) (12).

Les caractéristiques hyperfines que nous avons déterminées vont bien dans le sens indiqué par les mesures magnétiques et conduisent à admettre que la perturbation apportée par l'atome de béryllium est relativement localisée :

- les déplacements isomériques IS_0 et IS_1 ne dépendent pratiquement pas de la concentration en béryllium jusqu'à $x = 0.25$. Le fait que IS_1 est supérieur à IS_0 est compatible avec l'idée d'un transfert de charges du béryllium vers les couches d de l'atome de fer. L'écrantage des électrons s devient alors plus fort, la densité $|\psi_s(0)|^2$ diminue, ce qui augmente le déplacement isomérique.

Comme la demi-bande $3d \uparrow$ est pratiquement pleine, ce transfert d'électrons explique également la diminution des champs hyperfins avec la concentration.

Le rapport des champs hyperfins est indépendant de la concentration et il est proche de celui du nombre d'atomes de fer voisins.

Les largeurs des raies des sites 1 et 2 varient peu avec la concentration (tableau IV-5).

Ces faits nous ont incité à tester un modèle, certes grossier, du type champ moléculaire pour ajuster la variation de la température de Curie avec la concentration x

IV.1.4.1.1 - Méthode de résolution du modèle Bethe-Peierls-Weiss appliqué à $(\text{Fe}_{1-x}\text{Be}_x)\text{Be}_2$

Ce modèle (13) (14) utilise un nuage constitué par un atome central de spin $\vec{S}_c$ et par ses z premiers voisins dont chacun a un spin $\vec{S}_{e_i}$ et une interaction de type Heisenberg entre $\vec{S}_c$ et $\vec{S}_{e_i}$. Un champ effectif $\vec{H}_e$ traduit l'interaction entre les z atomes de la périphérie du nuage et le reste du cristal.

En l'absence de champ appliqué, l'Hamiltonien s'écrit :

$$(IV-11) \quad H_n = -2J \vec{S}_c \cdot \sum_{i=1}^z \vec{S}_{e_i} - g\beta \vec{H}_e \cdot \sum_{i=1}^z \vec{S}_{e_i}$$

J est l'énergie d'échange entre proches voisins et g le rapport gyromagnétique. Dans un cristal constitué par des atomes identiques, le champ $\vec{H}_e$ est déterminé par une condition self-consistante qui traduit qu'un atome a le même spin moyen s'il est à la périphérie ou au centre du nuage :

$$(IV-12) \quad \bar{S}_c = \frac{1}{z} \bar{S}_e$$

$\bar{S}_e$ est le spin total moyen des atomes de la périphérie

$$(IV-13) \quad \vec{S}_e = \sum_{i=1}^z \vec{S}_{e_i}$$

La fonction de partition du nuage s'écrit :

$$(IV-14) \quad Z_n = \sum_{\vec{S}_e} \sum_{\vec{S}_c} \exp \left\{ - \frac{E_n(\vec{S}_e, \vec{S}_c, \vec{H}_e)}{kT} \right\}$$

Les énergies E_n sont obtenues en diagonalisant H_n . L'existence, dans H_n , de termes du type $S_c^x S_e^x + S_c^y S_e^y$ fait que certains éléments non diagonaux de H_n ne

sont pas nuls. Ainsi, pour FeBe_2 ($Z=4$), en prenant $S_i = S_c = 1$, il faut diagonaliser une matrice 81×81 qui comporte beaucoup de zéros. Comme nous cherchons seulement un ordre de grandeur, nous avons adopté l'hypothèse d'Ising qui remplace H_n par H'_n qui est diagonal.

$$(IV-15) \quad H'_n = -2J S_c^Z S_e^Z - g\beta H_e S_e^Z$$

d'où la fonction de partition

$$(IV-16) \quad \left\{ \begin{array}{l} Z_n = \sum_{S_e^Z} \sum_{S_c^Z} g(S_e^Z) \exp\{\sigma S_c^Z S_e^Z + \lambda_e S_e^Z\} \\ \sigma = \frac{2J}{kT} \\ \lambda_e = \frac{g\beta H_e}{kT} \end{array} \right.$$

$g(S_e^Z)$ est la multiplicité de chaque état S_e^Z . Il est alors simple de calculer $\bar{S}_e$ et $\bar{S}_c$

$$(IV-17) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{S}_c = \frac{\sum_{S_e^Z} \sum_{S_c^Z} S_c^Z g(S_e^Z) \exp\{\sigma S_c^Z S_e^Z + \lambda_e S_e^Z\}}{Z_n} \\ \bar{S}_e = \frac{\sum_{S_e^Z} \sum_{S_c^Z} S_e^Z g(S_e^Z) \exp\{\sigma S_c^Z S_e^Z + \lambda_e S_e^Z\}}{Z_n} \end{array} \right.$$

$\bar{S}_e$ et $\bar{S}_c$ sont nuls lorsque $\lambda_e = 0$ car $g(S_e^Z) = + g(-S_e^Z)$. Nous avons déterminé J , dans le cas de FeBe_2 , pour lequel $T_c = 912^\circ\text{K}$. Comme le moment à saturation par atome de fer est voisin de 2 à 0°K ($1,896 \mu_B$), nous avons simplement choisi $S_c = S_i = 1$ (ce choix conduit aux meilleurs résultats). Pour obtenir $\sigma_c = \frac{2J}{kT_c}$ au point de Curie, il suffit d'étudier le signe de $\Delta S = \bar{S}_c - \bar{S}_e$ en fonction de λ_e . Si nous nous plaçons au voisinage de $\lambda_e = 0$ (figure IV.16) il vient

$$(IV-18) \quad \left\{ \begin{array}{ll} T > T_c & \Delta S < 0 \\ T < T_c & \Delta S > 0 \\ \lambda_e = 0 & \Delta S = 0 \end{array} \right.$$

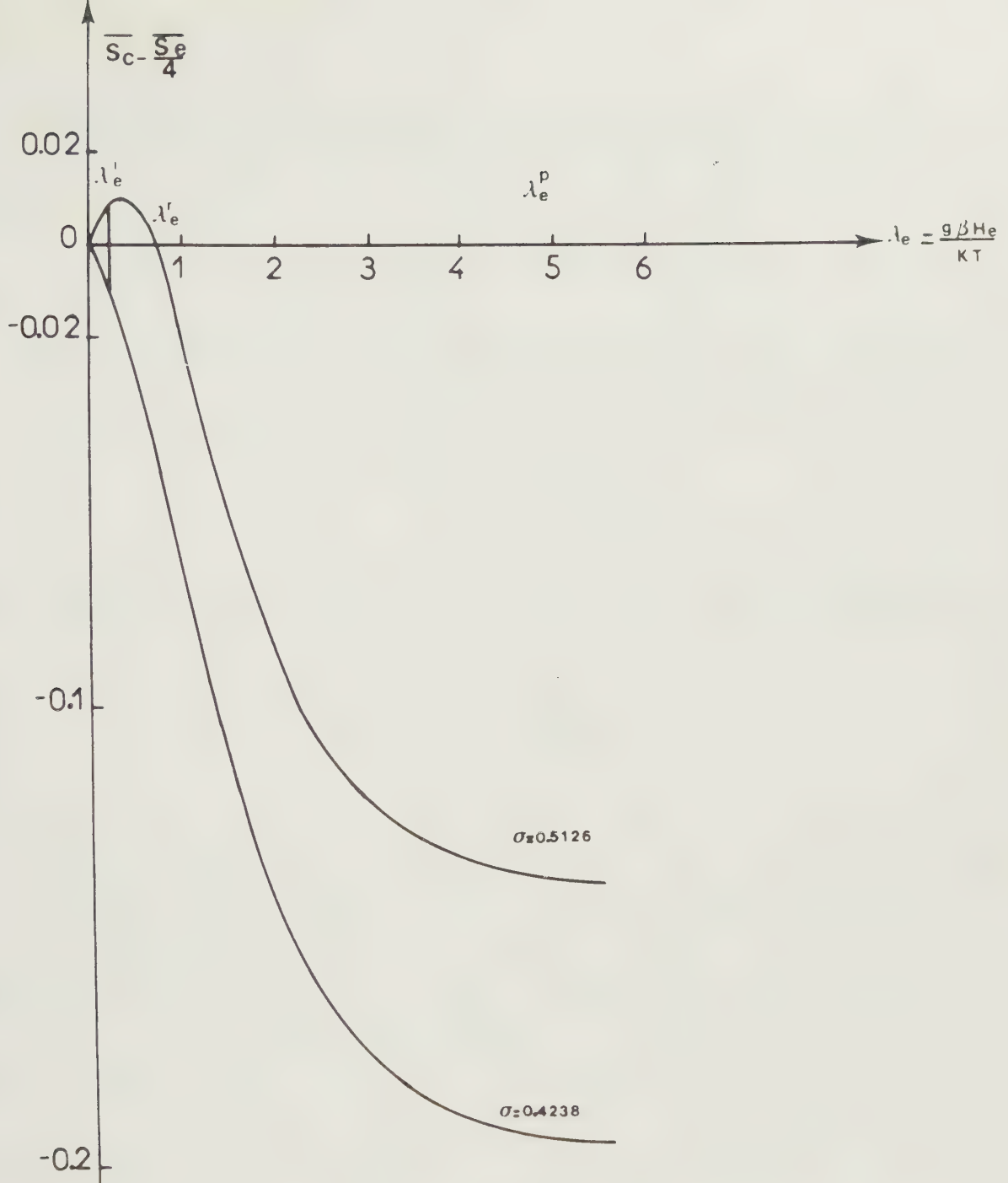
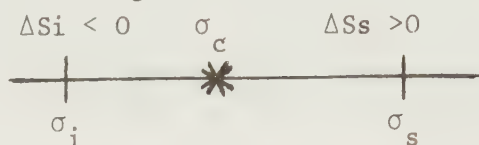


FIGURE IV-16

Différence entre le spin central moyen $\overline{S_c}$ et le spin moyen des atomes de la périphérie du nuage $\overline{S_e}$ en fonction de λ_e (H_e champ effectif). Les valeurs λ_e^i , λ_e^r , λ_e^p permettent d'obtenir $\overline{S_e}$ au-dessous de la température de Curie.

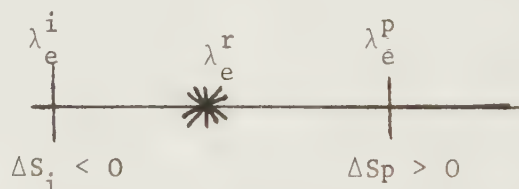
La méthode de recherche par section dorée dans un intervalle (σ_i, σ_s) permet d'obtenir σ_c .



On rapproche σ_i et σ_s jusqu'à ce que : $\sigma_s - \sigma_i \leq 10^{-5}$ et on prend $\sigma_c = \frac{\sigma_s + \sigma_i}{2}$. La même valeur de σ_c est obtenue pour $\lambda_e = 10^{-4}$ et $\lambda_e = 10^{-5}$. Pour $S = 1$, $T_c = 912^\circ\text{K}$, nous trouvons :

$$(IV - 19) \quad \begin{cases} J = 298 \times 10^{-16} \text{ erg} \\ \sigma_c = 0.47293 \end{cases}$$

La même méthode permet d'obtenir λ_e^r à une température T inférieure à T_c :



L'analyse précédente doit être modifiée lorsque l'on passe du système homogène FeBe_2 à $(\text{Fe}_{1-x}\text{Be}_x)\text{Be}_2$ pour lequel il existe une variété de nuages. Si nous considérons un nuage comportant i atomes de béryllium à sa périphérie ($i = 0, 1, \dots, 4$), la fonction de partition Z_i représente les propriétés d'un système homogène comprenant une répétition du nuage considéré. Certains de ces nuages correspondent à des systèmes homogènes irréalisables ($i = 4$).

C'est pourquoi nous avons choisi, pour calculer $\overline{S}_c$ et $\overline{S}_e$, d'utiliser des moyennes pondérées par les probabilités P_i de trouver le nuage i , ainsi qu'un seul champ effectif H_e et une condition self-consistante moyenne :

$$(IV - 20) \quad \overline{S}_c = \frac{\overline{S}_e}{4(1-x)}$$

Cette condition permet d'obtenir la température de Curie $T_c(x)$, en fonction de la concentration x de béryllium, si l'on suppose que J conserve la valeur obtenue pour $x = 0$ et que le béryllium ne modifie pas l'énergie d'échange Fer-Fer.

Le tableau (IV-20) donne les résultats obtenus pour une répartition aléatoire des atomes de béryllium, avec les hypothèses suivantes :

(S_{Fe} , S_{Be} , spins des atomes de fer et de béryllium) :

- 1) $T_c^1(x)$: $S_{Fe} = 3/2$ $S_{Be} = 0$
- 2) $T_c^2(x)$: $S_{Fe} = 1$ $S_{Be} = 0$ (figure IV-2)
- 3) $T_c^3(x)$: nous avons supposé qu'un atome de fer entouré de trois ou quatre atomes de béryllium a un spin nul.

$$S_{Fe}^0 = S_{Fe}^1 = S_{Fe}^2 = 1 \quad S_{Fe}^3 = S_{Fe}^4 = 0. \quad S_{Be} = 0$$

- 4) $T_c^4(x)$: températures de Curie déduites d'une relation obtenue par Sato et coll. (14) avec une condition de self-consistence moyenne

$$(IV - 21) \quad T_c^4(x) = \frac{J/k}{\text{Log} \left\{ \frac{2(1-x)}{1-2x} \right\}}$$

Un tel modèle de champ moléculaire conduit naturellement à un rapport des champs H_e^0 et H_e^1 de 0.75 car H_e^0 et H_e^1 sont proportionnels au spin de la périphérie de leurs nuages respectifs. Il n'est pas surprenant de trouver des valeurs de moment magnétique moyen très différentes des valeurs expérimentales. L'Hamiltonien (IV-11) ne peut rendre compte des interactions coopératives loin du point de Curie. En conclusion, ce modèle, bien que grossier, conduit, avec des hypothèses simples, à un ordre de grandeur tout à fait acceptable de $T_c(x)$ car :

$$(IV - 22) \quad \left| T_c^{\text{exp}}(x) - T_c^{\text{calc}}(x) \right| \leq 21^\circ K$$

La spectrométrie Mössbauer a conduit d'ailleurs Schurer et al. (15) d'une part, et Stearns (16) de l'autre, à considérer le ferromagnétisme du fer comme dû au couplage entre électrons d essentiellement localisés, par l'intermédiaire d'un faible nombre d'électrons d itinérants.

Tableau (IV-20)

Concentration x dans (Fe _{1-x} Be _x)Be ₂	T _c ^(x) expérimental °K (Herr (1))	T _c ¹ (x)	T _c ² (x)	T _c ³ (x)	T _c ⁴ (x)
0	912	912	912	912	912
0.04	857	862	860	860	859
0.07	815	825	821	821	819
0.10	770	786	781	781	779
0.13	730	748	740	740	739
0.16	685	708	699	699	699
0.22	590	625	610	610	617
0.25	540	580	561	562	575
0.28	488	533	507	509	533
0.31	423	T _c < 293	440	443	490

Les spectres que nous avons obtenus pour $x = 0.25$ et $x = 0.31$ sont caractéristiques de phénomènes de relaxation. Nous suggérons, comme Kuentzler, qu'ils résultent de l'existence d'îlots magnétiques. Le spectre du composé (Fe_{0.69}Be_{0.31})Be₂ serait celui d'un composé superparamagnétique pour lequel le temps de relaxation du saut du champ serait de l'ordre de grandeur de la durée de vie du premier niveau excité. La disparition d'amas infinis d'atomes de fer, qui correspond à la disparition du ferromagnétisme, est obtenue pour une concentration critique x_c . Diverses théories de percolation donnent les valeurs de x_c pour une distribution aléatoire des atomes.

Ziman (17) montre que le produit $x_c Z$ doit être de l'ordre de 1,5. Z représente le nombre de coordination dans la structure étudiée (ici $Z = 4$). Maschke et al. (18) confirment ce résultat et obtiennent 1,571 pour le réseau du diamant pour lequel l'environnement tétraédrique d'un atome est le même que dans la structure de FeBe_2 . Cette valeur conduit à $x_c = 0.392$.

Un modèle statistique dû à Domb (19) donne, pour le même réseau, $x_c = 0.425$ alors que l'application par Do-Dinh et al. (19) du modèle de de Gennes conduit à $x_c = 0.414$.

Le composé $(\text{Fe}_{0.5}\text{Be}_{0.5})\text{Be}_2$ (FeBe_5) correspond à une concentration supérieure à la valeur limite 0,41 donnée par les théories précédentes. Cette valeur critique dépend d'ailleurs du domaine d'interaction du phénomène responsable du ferromagnétisme. C'est ainsi que Scott (20) donne une limite inférieure de x_c :

$$x_c \geq \frac{2.75}{q} \quad (\text{IV.23})$$

où q est le nombre de coordination et vaut $\frac{4\pi}{3} r^3$ quand r est grand (r est rapporté à la distance entre atomes de fer proches voisins). La concentration critique doit être telle que des îlots superparamagnétiques existent dès que $x = 0,69$. Le même phénomène se produit dans les composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Be}_2$. Nous l'observons, dans ce dernier cas, dès $x = 0,50$, concentration proche de la concentration critique x_c .

L'élargissement dissymétrique du site 1 (tableau IV-5, dernière colonne) pourrait être expliqué par l'existence de deux types d'atomes de fer. L'atome de béryllium, premier voisin, peut être tel que :

- 25 % des atomes de fer correspondent à une valeur d'effet quadrupolaire apparent ϵ_q
- 75 % correspondent à $\epsilon = \epsilon_q \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2}$ (relation I-18)
soit - $\epsilon_q/3$.

Ces valeurs d'effets quadrupolaires ainsi que des valeurs différentes de champs dipolaires dus au réseau pourraient rendre compte du rapport $\mathbf{T}_1^6/\mathbf{T}_1^1$.

En conclusion, la spectrométrie Mössbauer confirme le transfert d'électrons du béryllium vers le fer. Les champs hyperfins montrent que le magnétisme de ces bérylliures se décrit bien par un modèle localisé. Les spectres Mössbauer indiquent la présence d'ilôts superparamagnétiques pour les fortes concentrations en béryllium.

IV.1.4.2 - Composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{Be}_2$ où $\text{T} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$

Nous avons observé que les champs internes sont liés linéairement au moment magnétique moyen $\bar{\mu}$. De telles relations sont généralement obtenues entre le champ magnétique moyen $\bar{H}$ et $\bar{\mu}$ et non entre H_0 , H_1 et $\bar{\mu}$. Ces faits nous incitent à utiliser les modèles semi-empiriques (paragraphe III.1.1.1) qui lient le champ interne aux moments portés par les divers atomes.

Nous avons testé deux modèles légèrement différents, au voisinage de la concentration $x = 0$.

- Le premier de ces modèles admet que le champ interne H_i , mesuré sur l'atome i , est de la forme :

$$H_i = a\mu_i + b \sum_n \mu_n \quad (\text{IV-24})$$

Le premier terme de l'expression de H_i traduit l'effet de la polarisation de coeur et de l'hybridation s-d, μ_i est le moment magnétique de l'atome i . Le second terme traduit l'effet de la polarisation des électrons de conduction : μ_n représente le moment magnétique du $n^{\text{ième}}$ atome situé sur la première couche de voisins entourant l'atome i . Cette forme limitée aux premiers voisins se justifie par la discussion faite au paragraphe précédent.

- Le deuxième modèle utilise :

$$H_i = a\mu_i + b\bar{\mu} \quad (\text{IV-25})$$

Le premier terme est identique à celui de la relation (IV-24), le second inclut l'influence d'un nombre d'atomes voisins plus grand que dans la relation (IV-24).

IV.1.4.2.1 - Premier modèle

Nous supposons que l'atome T modifie le moment magnétique des atomes de fer premiers voisins d'une quantité $\Delta\mu_{\text{Fe}}$ (21). Comme nous nous plaçons au voisinage de $x = 0$, nous pouvons écrire :

$$(IV-26) \quad \bar{\mu} = x\mu_T + 4x(\mu_{\text{Fe}}^0 + \Delta\mu_{\text{Fe}}) + (1-5x)\mu_{\text{Fe}}^0$$

où μ_T et μ_{Fe}^0 représentent les moments magnétiques de l'atome T et d'un atome de fer dans FeBe_2 .

Nous en déduisons :

$$(IV-27) \quad 4\Delta\mu_{\text{Fe}} = \frac{d\bar{\mu}}{dx} + \mu_{\text{Fe}}^0 - \mu_T$$

Les relations (IV-24), (IV-26) et (IV-27) nous permettent de calculer les expressions du champ interne H_1 et du champ interne moyen $\bar{H}$, au voisinage de la concentration $x = 0$. Il vient :

$$(IV-28) \quad H_1 = \frac{a}{4} \frac{d\bar{\mu}}{dx} + \frac{\mu_{\text{Fe}}^0}{4} (5a + 12b) + \mu_T \left(\frac{a}{4} - b \right)$$

Comme le champ magnétique moyen est donné par :

$$(IV-29) \quad \bar{H} = (1-4x) H_0 + 4xH_1$$

nous en déduisons :

$$(IV-30) \quad \frac{d\bar{H}}{dx} = a \frac{d\bar{\mu}}{dx} + (a-4b)(\mu_{\text{Fe}}^0 - \mu_T)$$

Ces relations nous conduisent à porter H_1 et $\frac{d\bar{H}}{dx}$ en fonction de $\frac{d\bar{\mu}}{dx}$. Nous disposons de quatre valeurs expérimentales pour T=Ti, Cr, Mn, Fe. Nous avons éliminé la valeur trop incertaine que nous avons obtenue pour T=V.

Les figures (IV-17) et (IV-18) représentent H_1 et $\frac{d\bar{H}}{dx}$ en fonction de $\frac{d\bar{\mu}}{dx}$. Nous constatons que, dans les deux cas, les quatre points sont très bien alignés. Ceci implique que $\frac{d\bar{H}}{dx}$ est proportionnel à $\frac{d\bar{\mu}}{dx}$, c'est-à-dire que $a=4b$. Prenant $\frac{d\bar{H}}{dx} = a \frac{d\bar{\mu}}{dx}$, nous obtenons

$$(IV-31) \quad a = 162,2 \text{ KOe}/\mu_B$$

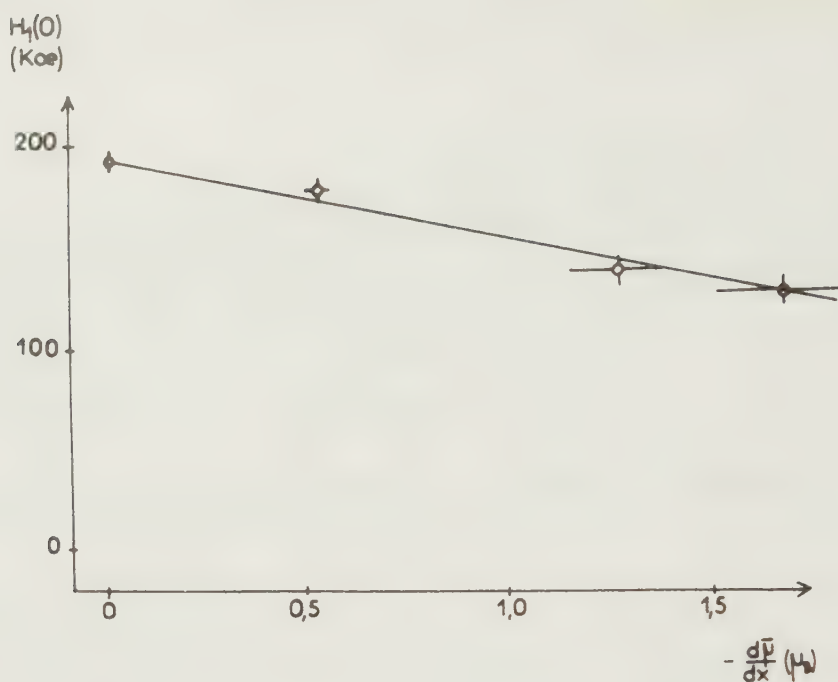


FIGURE IV-17

Champ interne, lorsque x tend vers zéro, des atomes de fer qui ont un atome T premier voisin, en fonction de $-\frac{d\mu}{dx}$ pour $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{Be}_2$ où $T = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$.

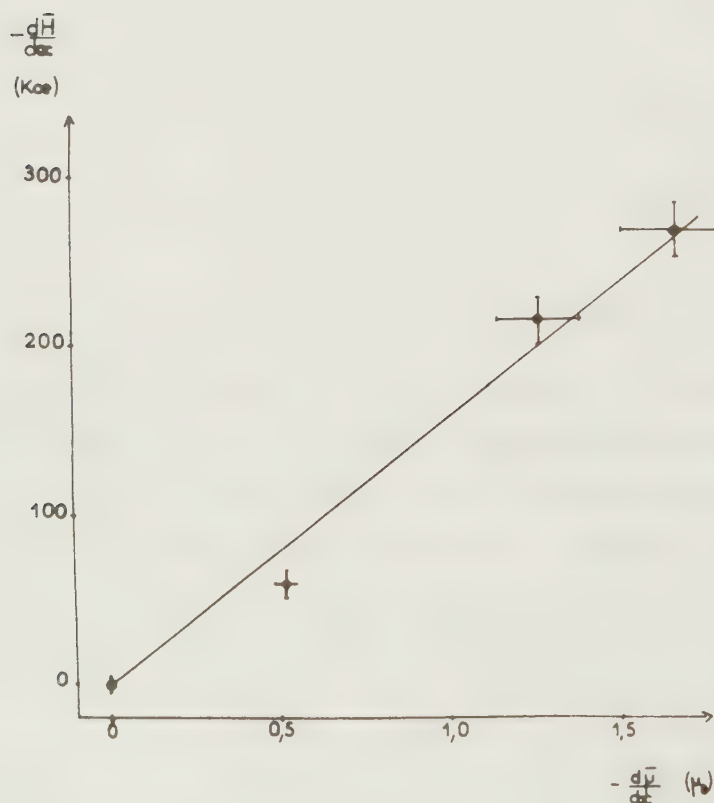


FIGURE IV-18

$-\frac{d\bar{H}}{dx}$, où $\bar{H}$ est le champ interne moyen lorsque x tend vers zéro, en fonction de $-\frac{d\mu}{dx}$ pour $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{Be}_2$ où $T = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$.

par la méthode des moindres carrés. Si nous ramenons le moment magnétique à un atome de métal de transition, nous en déduisons :

$$(IV-32) \quad a' = \frac{a}{3} = 54 \text{ KOe}/\mu_B$$

Cette valeur de a' est en très bon accord avec celles que prennent, dans leurs calculs, divers auteurs (paragraphe III.1.1.1). Pour calculer b nous utilisons la relation (IV-24) et la valeur $H_O = 193 \text{ KOe}$ qui correspond au champ mesuré dans FeBe_2 :

$$(IV-33) \quad H_O = (a+4b) \mu_{Fe}^O$$

$$(IV-34) \quad 4b = 162,7 \text{ KOe}/\mu_B$$

Nous obtenons bien $a = 4b$. La droite représentée à la figure (IV-17) a été obtenue avec la valeur de a de la relation (IV-31). La relation (IV-28) s'écrit alors :

$$(IV-35) \quad H_1 = \frac{a}{4} \frac{d\bar{\mu}}{dx} + H_O$$

Elle se ramène, dans ce cas particulier, à la relation (IV-30) car

$\frac{d\bar{H}}{dx} = 4(H_1 - H_O) = a \frac{d\bar{\mu}}{dx}$. Le fait que $a = 4b$ est intéressant car il nous permet d'ajuster la relation (IV-35) en ignorant la valeur de μ_T . En contrepartie,

nous ne pouvons pas obtenir les valeurs de μ_T à partir de ces expériences.

Le tableau (IV-22) présente les valeurs mesurées et calculées de $H_1(0)$ à partir de la relation (IV-35) qui conduit, par la méthode des moindres carrés, à une valeur de $a' = 56,5 \text{ KOe}$, pratiquement identique à celle de la relation (IV-32).

Tableau (IV-22)

Elément	$H_1(0)$ KOe mesuré	$H_1(0)$ KOe calculé *
Ti	126 (3)	125 (6)
V	125	115 (16)
Cr	139 (2)	142 (4)
Mn	178 (1)	174 (1)
Fe	193 (1)	195 (1)

* Les incertitudes ont été calculées à partir des incertitudes sur $\frac{d\bar{\mu}}{dx}$

En conclusion, notre premier modèle rend très bien compte des valeurs expérimentales de $H_1(0)$.

IV.1.4.2.2 - Deuxième modèle

Il diffère du précédent dans la mesure où le terme de polarisation des électrons de conduction intègre un grand nombre d'atomes voisins. Nous calculons $H_1(0)$ à partir de :

$$(IV-36) \quad H_1 = a (\mu_{Fe}^0 + \Delta\mu_{Fe}) + b\bar{\mu}$$

Les valeurs de a et de b sont obtenues à partir des corrélations entre les champs hyperfins H_0 et les moments magnétiques moyens $\bar{\mu}$, que nous avons établies expérimentalement (paragraphe IV-1-3). Ces corrélations nous conduisent à une valeur moyenne de a et de b.

$$(IV-37) \quad \begin{cases} a = 264,3 \text{ KOe}/\mu_B \\ b = 60 \text{ KOe}/\mu_B \end{cases}$$

Cette moyenne est justifiée par le fait que presque tous les points ($H_0, \bar{\mu}$) se placent sur une seule droite aussi bien à 77 qu'à 296°K quel que soit l'élément T dans $(Fe_{1-x}T_x)Be_2$ (figure IV-19). Nous en déduisons une valeur de $a' = 88 \text{ KOe}/\mu_B$ qui est également une valeur raisonnable, mais un peu forte, de la constante de champ hyperfin du moment local. La valeur de b (relation IV-37) n'est pas directement comparable à celle que nous avons obtenue au paragraphe précédent. La relation (IV-36) conduit alors aux valeurs de $H_1(0)$ qui figurent au tableau (IV.22 bis). L'accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est nettement moins bon que celui que nous avons obtenu avec le modèle précédent.

Tableau (IV-22)bis

Elément	$H_1(0)$ KOe mesuré	$H_1(0)$ KOe calculé
Ti	126 (3)	123
V	125	107
Cr	139 (2)	149
Mn	178 (1)	198
Fe	193 (1)	193

Nous concluons que la perturbation magnétique et la perturbation de charge électronique sont localisées sur les premiers voisins de l'atome T. Ces hypothèses rendent bien compte des données suivantes :

- les valeurs de $H_1(0)$
- la constance des déplacements isomériques avec la concentration x
- les faibles variations des largeurs des sites 0 et 1 avec la concentration.

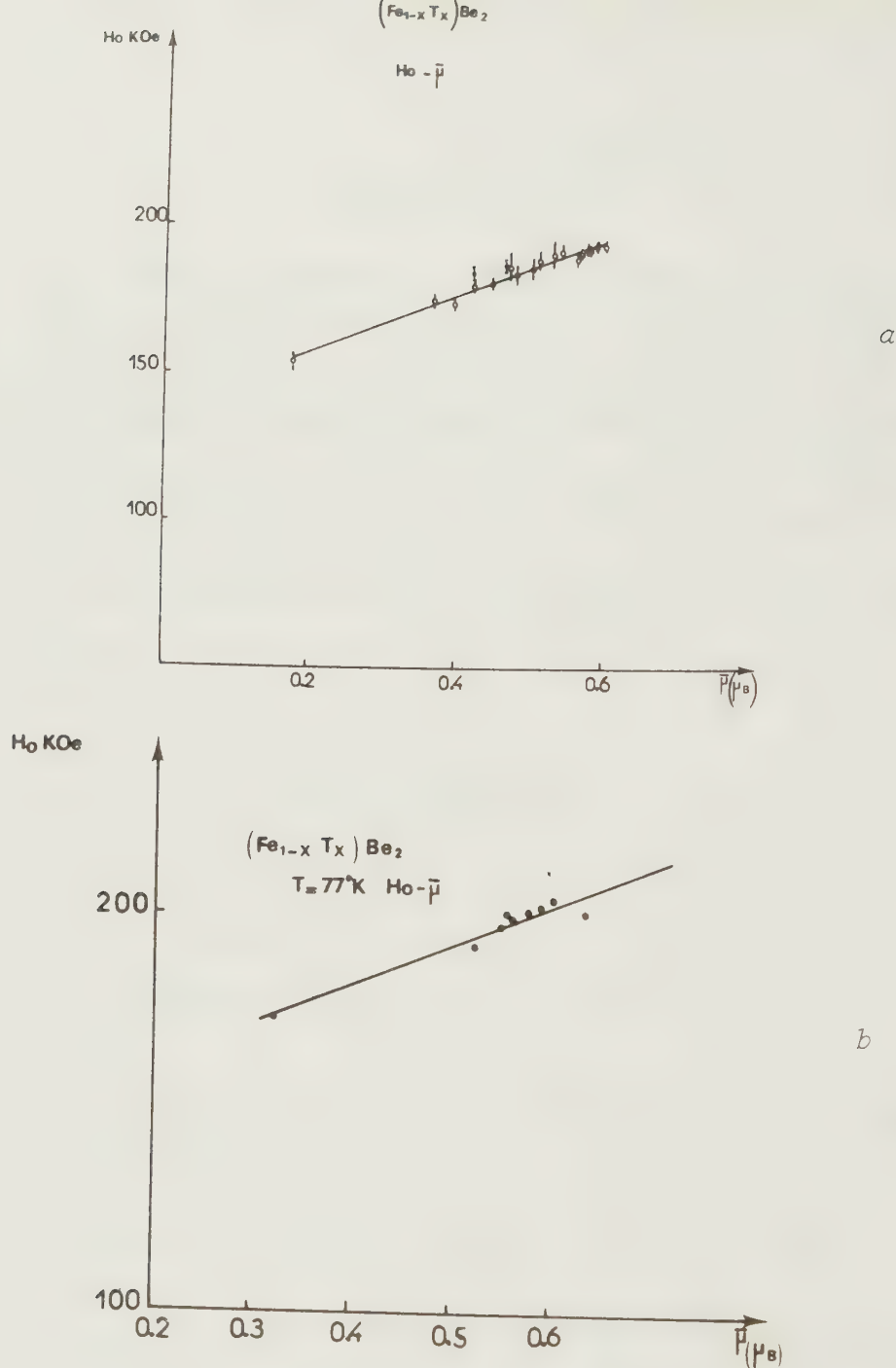


FIGURE IV-19

Corrélations $H_O - \bar{\mu}$ pour les composés $(Fe_{1-x}T_x)Be_2$

a) à $77^\circ K$

b) à $296^\circ K$

Les valeurs correspondant à $(Fe_{0.93}V_{0.07})Be_2$ et $(Fe_{0.86}Cr_{0.14})Be_2$ se situent légèrement au-dessus de la droite (●).

Pour $T = \text{Mn}$, le potentiel perturbateur n'est pas fortement répulsif. L'écrantage se fait essentiellement par l'intermédiaire de la bande $d\downarrow$. La perturbation magnétique est localisée sur les premiers voisins de l'atome T. La charge déplacée sur l'atome de fer premier voisin d'un atome de manganèse est faible de telle sorte que les déplacements isomériques IS_0 et IS_1 sont proches. Lorsque le potentiel devient plus répulsif, la variation de densité électronique est plus forte mais elle est de même signe sur le site de l'atome T que sur les sites de fers premiers voisins (22). Ceci explique que IS_1 est nettement inférieur à IS_0 . La perturbation magnétique reste cependant localisée sur les atomes premiers voisins.

Dans les alliages de nickel (ferromagnétique fort) qui présentent des états liés virtuels, les mesures de diffraction neutronique montrent que l'extension spatiale de cette perturbation est grande (23). L'extension de l'état localisé est d'autant plus grande que l'état est plus proche du haut de la bande, c'est-à-dire que la différence de charge ΔZ entre l'atome T et la matrice est plus proche de la valeur critique qui correspond à l'apparition d'états liés virtuels. Ces considérations nous conduisent à la conclusion qu'aucune des solutions solides étudiées ne présente d'états liés virtuels. Du moins, si un tel état existe, il est déjà pratiquement au-dessus du niveau de Fermi pour $T = \text{Cr}$. Cette dernière hypothèse est cohérente avec la variation plus marquée de la largeur de raie avec la concentration pour les composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Be}_2$. Cette variation peut résulter de phénomènes de relaxation ou, de façon plus vraisemblable, d'une influence à plus grande distance des moments magnétiques sur la polarisation des électrons de conduction.

Un modèle de bande rigide qui admet un désemploi de la bande $d\uparrow$ d'autant plus fort que ΔZ est plus grand conduirait à des déplacements isomériques IS_1 décroissants lorsque l'on passe du chrome au titane. Cette conséquence est contraire aux résultats expérimentaux. Dans les solutions solides à base de cobalt ou de nickel, la perturbation magnétique est plus étendue que dans les cas précédents : aucun satellite n'est visible même pour une concentration $x = 0,06$ de cobalt. Pour cette raison, nous n'avons pas pu appliquer le modèle défini par la relation (IV-24). Les deux demi-bandes $d\uparrow$ et $d\downarrow$ participent vraisemblablement à l'écrantage des atomes T. Ceci explique que la perturbation magnétique soit plus étendue.

IV.1.4.3 - Conclusions

Nous avons établi les corrélations entre les champs magnétiques hyperfins et les moments magnétiques moyens des alliages $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{Be}_2$. Nous avons montré que, dans tous les cas, sauf dans celui où $\text{T} = \text{Co}, \text{Ni}$, la perturbation magnétique apportée par l'atome T est limitée aux atomes de fer premiers voisins.

Les résultats expérimentaux ont été interprétés en termes de modèles localisés : ils sont cohérents avec la notion d'un transfert d'électrons s du béryllium dans la bande d du fer pour les alliages $(\text{Fe}_{1-x}\text{Be}_x)\text{Be}_2$. Le modèle de l'état lié virtuel permettrait de rendre compte des observations, à condition d'admettre que cet état est pratiquement au-dessus du niveau de Fermi pour $\text{T} = \text{Cr}$.

L'effet Mössbauer montre l'existence d'ilôts superparamagnétiques dans les alliages $(\text{Fe}_{1-x}\text{Be}_x)\text{Be}_2$ et $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Be}_2$ pour les fortes valeurs de x.

IV-2 APPLICATION DES METHODES DE CALCUL DU CHAPITRE II A L'ETUDE DE GaMn_3C ET DE ZnMn_3C , DOPES AU FER 57

Les études structurales et magnétiques des perovskites métalliques du type T_3MX où T représente un métal de transition, M un métal de transition ou non et X un élément tel que l'azote ou le carbone ont été menées essentiellement par R. Fruchart et son équipe. Parmi l'ensemble des résultats qu'ils ont obtenus, nous retiendrons ceux qui concernent les perovskites GaMn_3C et ZnMn_3C . La structure perovskite est représentée à la figure (IV-20) : les atomes métalliques occupent les centres des faces d'un cube dont les atomes de Ga ou de Zn occupent le sommet et l'atome de carbone le centre.

IV.2.1 - Propriétés physiques de GaMn_3C

Ce carbure est préparé par Bouchaud (24) à partir d'un mélange intime des constituants. Il subit un premier recuit à 450°C , puis est broyé avant d'en subir un autre à 800°C . Des produits homogènes ne sont obtenus qu'à la suite de nombreux recuits entrecoupés de broyage. La température doit rester inférieure à 850°C pour éviter la décomposition du carbure ou la perte

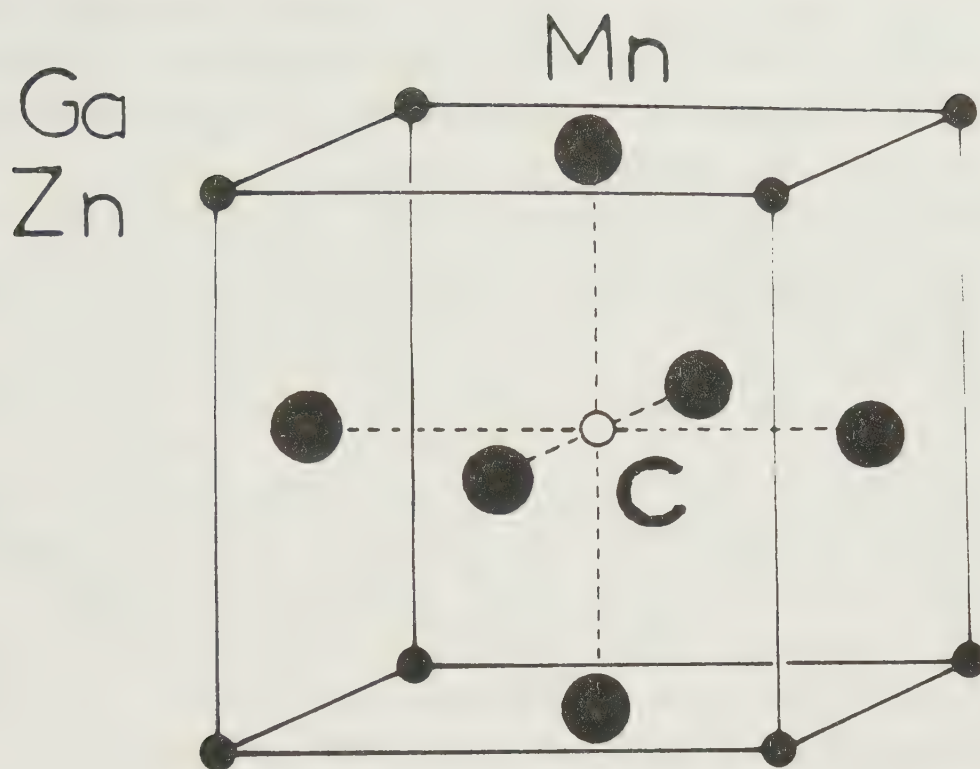


FIGURE IV-20

Structure perovskite de GaMn_3C et ZnMn_3C

de carbone. Mn_3GaC (25), (26) est ferromagnétique entre 163 et 248°K. Il présente autour de $\theta_t = 163^\circ\text{K}$ une transition antiferro-magnétique du premier ordre, étalée sur 5 degrés environ. Cette transition s'accompagne d'une contraction de 0.0059 Å sans changement de structure.

La température de transition θ_t est très sensible à la teneur en carbone ainsi qu'aux substitutions portant sur le manganèse et le gallium (26). Pour une teneur en carbone inférieure à 0.91, le carbure Mn_3GaC_x est ferromagnétique. Cette transition est très sensible à la substitution du manganèse par le fer puisque θ_T décroît de 100°K avant qu'elle disparaisse pour un taux de substitution inférieur à 3 %.

La diffraction neutronique (27) montre que, dans l'état antiferromagnétique, la structure peut être décrite, par une succession de plans ferromagnétiques à spins alternant dans la direction $[111]$, axe d'antiferromagnétisme.

Les moments magnétiques qui en résultent valent $1,8 \mu_B$ par atome de manganèse, dans l'état antiferromagnétique, à 4,2°K ; $1,2 \mu_B$ dans l'état ferromagnétique à 170°K et $1,3 \mu_B$ (28), valeur obtenue par extrapolation à 0°K des valeurs de l'aimantation. Le moment magnétique (29) décroît par substitution du manganèse par le fer. La partie linéaire de cette décroissance conduirait à attribuer à celui-ci un moment magnétique de l'ordre de $0,5 \mu_B$ à $1 \mu_B$.

Enfin, une étude de résonance magnétique nucléaire (30) conduit à supposer que les spins sont dirigés selon l'axe $[111]$ dans l'état ferromagnétique.

IV.2.2 - Propriétés physiques de ZnMn_3C

ZnMn_3C est ferromagnétique avec un point de Curie situé à $\theta_c = 375^\circ\text{K}$ (31) ; il subit à $\theta_T = 233^\circ\text{K}$ une transition magnétique du second ordre. ZnMn_3C devient quadratique au-dessous de 233°K. L'amplitude de la déformation, nulle à la transition, augmente régulièrement au refroidissement ($c/a = 0.9932$ à 4,2°K) (32). Une étude par diffraction neutronique et résonance magnétique nucléaire (33) a montré que les spins sont orientés selon l'axe $[001]$ entre θ_T et θ_c alors qu'au-dessous de θ_T leur arrangement est plus complexe. Ces mesures conduisent, en outre, à un moment magnétique (par atome de manganèse) de $1.35 \mu_B$ à 293°K et aux parties isotrope H_i et aniso-

trope H_a des champs internes de $H_i = 122$ KOe $H_a = -28$ KOe ainsi qu'à une constante de couplage quadrupolaire $e^2qQ/h = 80$ MHz à 260°K provenant de la symétrie axiale de répartition des électrons du manganèse.

IV.2.3 - Spectrométrie Mössbauer

Les spectres Mössbauer de $GaMn_3C$ et $ZnMn_3C$, dopés à 1 % de fer 57 ($XMn_{2.97}Fe_{0.03}C$) ont été effectués au C.E.C.M. de Vitry par J.P. Sénateur (27) (34) qui a étudié par la même technique $SnMn_3C$ et $SnMn_3N$ (35), (36), (37). F. Grandjean et A. Gérard (38), (39) ont également étudié par spectrométrie Mössbauer $GaMn_3C_{0.9}$ et $ZnMn_3C_{0.8}$ dopés à 2 % en fer 57. L'échantillon de $GaMn_3C$ présente à 154°K une transition antiferro-ferromagnétique étalée sur environ 5°K, ce qui est l'indice d'une très bonne homogénéité et confirme que l'échantillon ne présente aucun déficit en carbone. Le produit étudié par F. Grandjean est ferromagnétique.

IV.2.3.1 - Etat paramagnétique

Les deux composés présentent, dans l'état paramagnétique, un doublet symétrique à faibles largeurs de raies (figure IV-21) et conduisent aux mêmes paramètres (tableau IV-23). Les spectres obtenus au-dessous du point de Curie permettent d'attribuer un signe négatif aux effets quadrupolaires. Ces mesures conduisent aux observations suivantes :

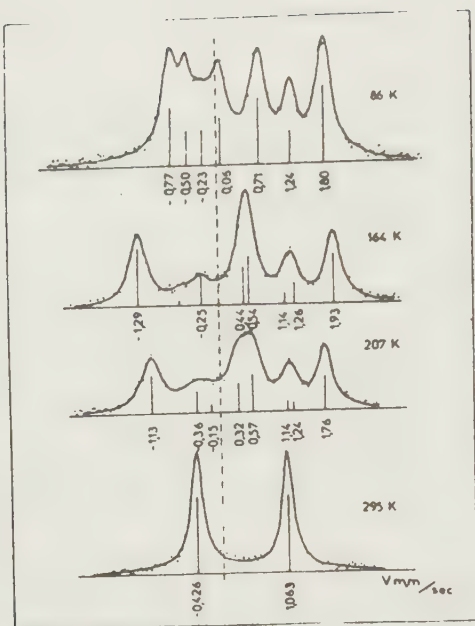
— le fer est substitué uniquement sur le site du manganèse : la symétrie locale du site de gallium (ou de zinc) étant cubique, la présence de fer sur ce site devrait correspondre à une seule raie qui n'est pas observée sur les spectres.

Dans ces composés, tous les sites de carbone sont occupés : seul le spectre des atomes de fer qui ont deux atomes de carbone proches voisins est observé.

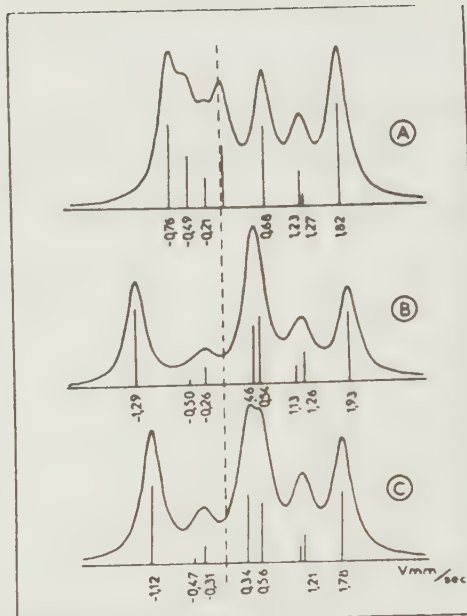
— la symétrie locale D_{4h} du site du manganèse et surtout la présence d'un axe C-Mn-C permet d'expliquer l'existence d'un gradient de champ électrique. Le couplage quadrupolaire négatif, très élevé, pour un composé à caractère métallique résulte des liaisons métal-métalloïde :

l'effet quadrupolaire est le même pour la perovskite au zinc et pour celle au gallium. Un résultat similaire est obtenu par R.M.N. sur le

a



b



c

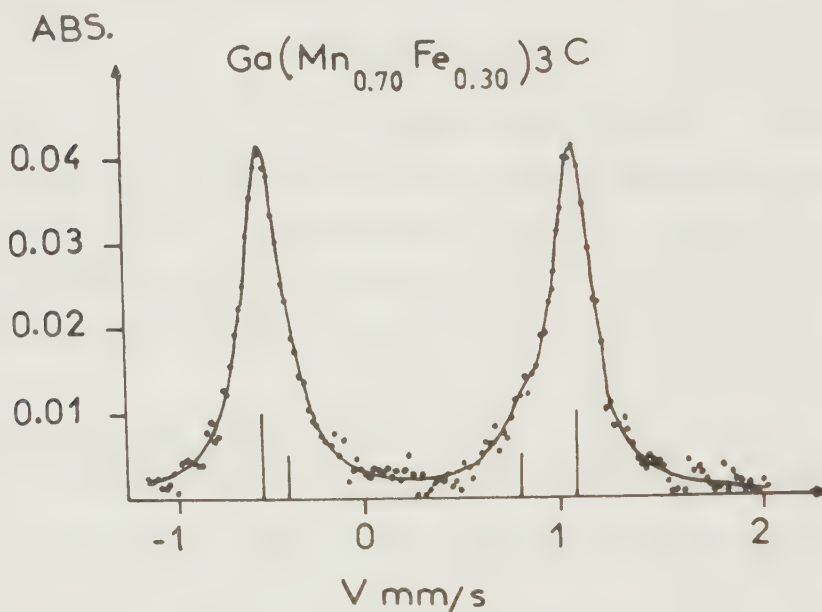


FIGURE IV-21

- a) Spectres expérimentaux de GaMn_3C dopé au fer⁵⁷.
La courbe en trait plein est le résultat de l'affinement par la méthode des moindres carrés. Les largeurs, les positions et les amplitudes des diverses raies sont libres.
- b) Spectres théoriques calculés, avec une largeur constante de raie égale à 0,30 mm/s.
- A - à $T = 87^\circ\text{K}$ (Tableau IV-26)
- B - à $T = 164^\circ\text{K}$ (Tableau IV-27)
- C - à $T = 207^\circ\text{K}$ (Tableau IV-27)
- c) Spectre Mössbauer, dans l'état paramagnétique, de GaMn_3C contenant 30 % de fer.

Tableau IV-23

Composé	Mn_3GaC	$(\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_3\text{GaC}_{0.94}$	$\text{Mn}_3\text{GaC}_{0.9}$ (39)	Mn_3ZnC	Mn_3ZnC (39)
T (K)	295	295	300	300	
Nombre d'atomes de carbone proches voisins	2	2	2	2	1 0
Effet quadrupolaire (mm/s)	1.49 ± 0.01	1.51 ± 0.01	1.12 ± 0.03	1.49 ± 0.01	1.5 1.2 0.7
Déplacement isomérique (mm/s)	0.32 ± 0.01	0.32 ± 0.01	0.26 ± 0.03		
Largeurs des raies (mm/s)	0.24 ± 0.01 0.25 ± 0.01	0.23 ± 0.01	0.24 ± 0.01		

manganèse (80 MHz pour ZnMn_3C et de l'ordre de 75 MHz pour $\text{GaMn}_3\text{C}_{0.935}$). De plus, une valeur identique est obtenue, sans élargissement des raies, avec une substitution du manganèse par 30 % de fer (figure IV-21-c).

L'influence du métalloïde résulte du transfert d'électrons vers l'atome métallique qui voit sa répartition électronique modifiée. Comme l'effet quadrupolaire dépend de valeurs moyennes de $1/r^3$ prises sur les fonctions d'onde électroniques, il est clair que les électrons de l'atome de fer déterminent cet effet. L'influence de ce transfert est observée sur les atomes de fer qui ont un atome de carbone proche voisin: l'effet quadrupolaire EQ_1 est nettement réduit. Nous trouvons une valeur EQ_1 plus forte que celle de Melle Grandjean mais néanmoins très proche de celle qu'elle trouve dans $\text{ZnMn}_3\text{C}_{0.8}$ (l'épaulement qui correspond aux atomes de fer ayant un atome de carbone proche voisin est en effet nettement visible sur notre spectre). Enfin, les perovskites à l'azote conduisent à des effets quadrupolaires également négatifs mais nettement plus faibles que ceux que l'on obtient avec le carbone. Ainsi on trouve -0.24 mm/s (40) dans Fe_4N et de l'ordre de -0.50 mm/s (41) dans Mn_4N contenant du fer 57, soit une valeur trois fois plus faible que celle que donne le carbone. Un résultat similaire est obtenu par R.M.N. (42), (33), sur le manganèse car on passe de 29 MHz dans Mn_4N à 80 MHz dans ZnMn_3C .

En conclusion, le signe négatif de l'effet quadrupolaire résulte de la répartition axiale des électrons le long de l'axe métalloïde-métal et la grandeur de cet effet est déterminée essentiellement par la nature et le nombre de métalloïdes proches voisins.

IV.2.3.2 - Etats magnétiques ordonnés

IV.2.3.2.1 - ZnMn_3C

A 295°K , le spectre Mössbauer (figure IV-22) est complexe. Aussi devons-nous appuyer son interprétation sur la connaissance de la structure magnétique. La structure ferromagnétique $[001]$ a été établie par diffraction neutronique et R.M.N. (33). Si le spin de l'atome de ^{57}Fe est colinéaire à celui de la matrice, nous devons observer, comme en R.M.N., deux spectres dans des rapports d'intensité 2/1 correspondant respectivement aux atomes de fer dont

les spins sont perpendiculaires (M_1 et M_2) (figure IV-23) ou parallèles (M_3) à l'axe C-Fe-C. Les déplacements isomériques des deux sites doivent être égaux ainsi que les effets quadrupolaires déterminés dans l'état paramagnétique.

Si nous admettons que la symétrie locale est la même au niveau du manganèse ou du fer en substitution, nous devons prendre un paramètre d'asymétrie nul. Les seules inconnues sont alors les valeurs des champs internes qui doivent être différents pour les deux sites, par analogie avec la R.M.N. L'écartement des raies extrêmes conduit à un champ maximal de 90 KOe. Un calcul théorique effectué sur les bases précédentes permet de fixer les positions des quatorze pics attendus. Ces positions sont alors affinées, en utilisant des contraintes sur les divers paramètres de façon à éviter la divergence du calcul. La méthode de Karyagin (chapitre II) appliquée au résultat fournit alors une solution unique (tableau IV-24) puisque l'axe principal du tenseur gradient de champ électrique est colinéaire au champ magnétique interne.

Tableau (IV-24)

N° du site	θ°	H (KOe)	EQ (mm/s)	IS/Fe (mm/s)
(M_1) 1	0	82 ± 2	-1.49 ± 0.01	0.33 ± 0.01
(M_2 et M_3) 2	90	66 ± 2	-1.49 ± 0.01	0.33 ± 0.01

Les intensités observées $\frac{I_2}{I_1} = 2 \pm 0.2$ sont en très bon accord avec les intensités théoriques.

Si l'on tient compte de la superposition des pics, on ne peut exclure une autre solution qui conduirait à des valeurs très différentes des paramètres. Il est peu probable, cependant, que cette seconde solution tienne bien compte de toutes les données de la diffraction neutronique et de la R.M.N.

Nous en concluons alors que :

- le spin de l'atome de fer est colinéaire à celui de l'atome de manganèse
- le paramètre d'asymétrie, au niveau de l'atome de fer, est nul
- la valeur du déplacement isomérique est voisine de celle que l'on obtient

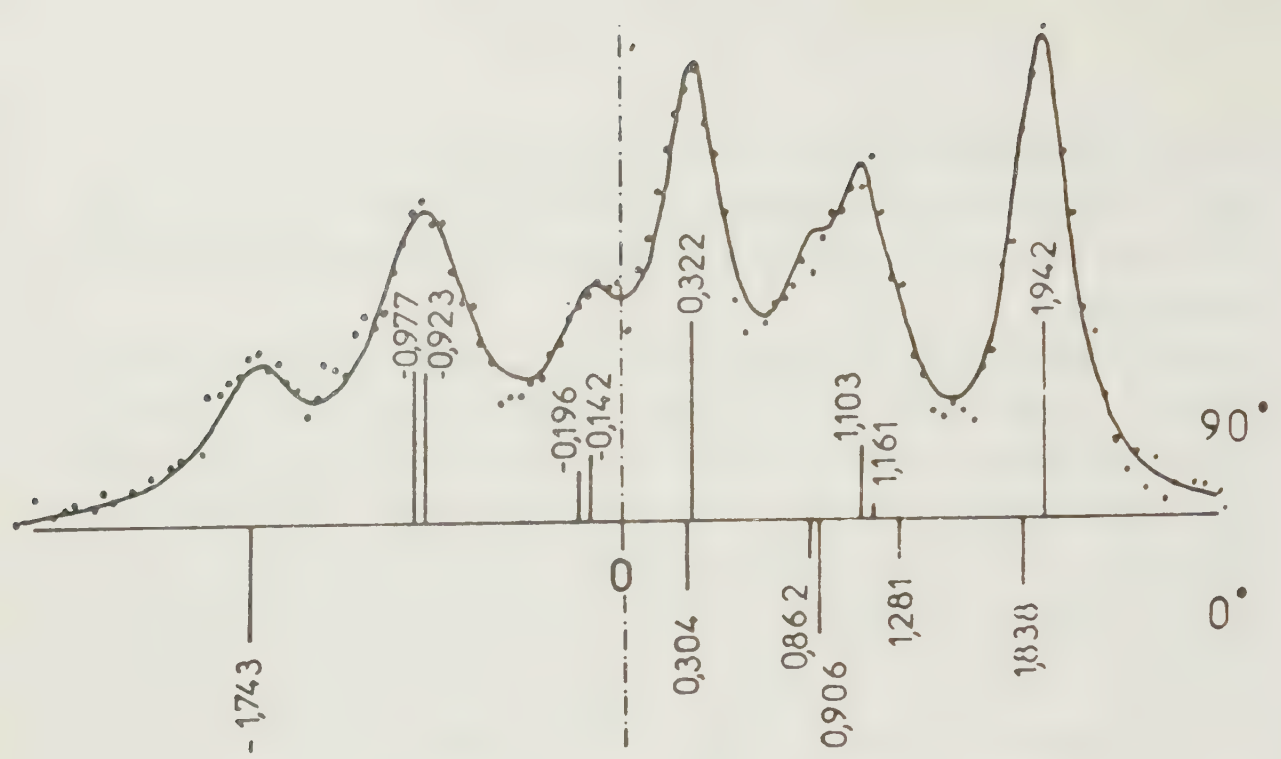


FIGURE IV-22

Spectre Mössbauer, effectué à la température ambiante de ZnMn_3C dopé au fer⁵⁷. La courbe en trait plein est obtenue par la méthode des moindres carrés appliquée aux largeurs et aux amplitudes des raies. Les positions sont fixées par rapport à celle de la quatorzième raie à l'aide des paramètres du tableau (IV-24).

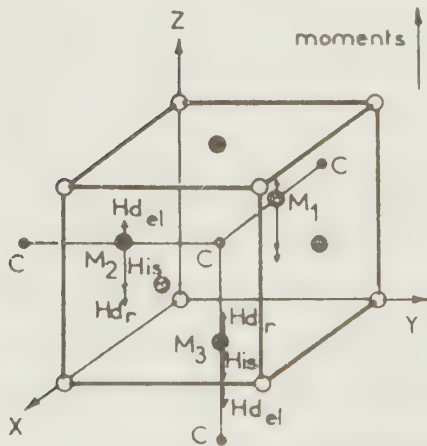


FIGURE IV-23

Positions des atomes M_1 , M_2 et M_3 . Composantes du champ hyperfin dans ZnMn_3C ferromagnétique

pour GaMn_3C à la même température.

IV.2.3.2.2 - GaMn_3C

IV.2.3.2.2.1 - Etat antiferromagnétique (au-dessous de 154°K)

Les spectres Mössbauer (figure IV-21) montrent l'existence d'un seul type d'atomes de fer. Les solutions fournies par le programme décrit au chapitre II correspondent à un domaine de paramètre d'asymétrie $0 \leq \eta \leq 1$ (tableau IV-25).

Tableau (IV-25)

$T = 87^\circ\text{K}$	$H = 46 \text{ KOe}$	$IS = 0.447 \text{ mm/s}$
$0 \leq \eta \leq 1$		
$71^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$		
$\phi \leq 35^\circ \quad *$		
$-1.506 \leq EQ_{\text{mm/s}} \leq -1.305$		
$ EQ \sqrt{1 + \eta^2/3} = 1,506 \text{ mm/s}$		

* Rappelons que pour $\eta = 0$, ϕ est indéterminé.

Pour $\eta = 1$, une solution analogue (chapitre II) est obtenue avec

$$EQ = 1,305 \text{ mm/s} \quad \theta = 55^\circ \quad \phi = 0^\circ$$

Il n'y a pas de solution autre que $\eta = 1$, si EQ est positif. Il est donc nécessaire de faire une hypothèse sur la valeur de η .

La valeur $\eta = 1$ conduirait à une valeur de θ en accord avec les résultats de la diffraction neutronique à condition que l'un des axes du tenseur gradient de champ électrique coïncide avec l'axe C-Fe-C et qu'un autre se trouve sur une des diagonales de la face sur laquelle est l'atome de fer. Une solution dans laquelle les axes V_{yy} et V_{zz} seraient perpendiculaires à l'axe C-Fe-C conduit à une valeur de ϕ incorrecte et à une composante de gradient de champ nulle le long de l'axe C-Fe-C et physiquement peu vraisemblable. Choisir $\eta = 1$ conduirait alors à privilégier l'une des diagonales de la face par rapport à

l'autre ; ceci ne peut être envisagé qu'à condition de supposer une distorsion suffisamment forte au niveau de l'atome de fer. Une telle distorsion n'est pas observée : la perovskite reste cubique même pour des taux de substitution élevés, ce qui semble démontrer que l'axe d'ordre 4 est conservé au niveau de l'atome de fer. En outre, les faibles différences de paramètres qui existent entre ces diverses perovskites contenant du fer ou du manganèse montrent que le volume offert à l'atome de fer en site octaédrique est suffisant et qu'il n'exige pas de distorsions locales.

La solution $\eta = 0$ semble, de ce fait, à retenir :

- elle respecte la symétrie locale du site de fer
- elle conduit à un parallélisme avec les résultats que nous avons obtenus avec ZnMn_3C et dont nous avons vu qu'ils étaient en accord avec la diffraction neutronique et la R.M.N.
- l'effet quadrupolaire est négatif et conforme aux observations faites dans d'autres perovskites (Fe_4N , Mn_4N , ZnMn_3C)

Enfin, un domaine de η aussi étendu résulte du fait que la direction du champ interne n'est pas colinéaire à celle de l'axe C-Fe-C (chapitre II). Les paramètres obtenus dans cette hypothèse figurent au tableau (IV-26). Soulignons que tous les raisonnements effectués par la suite restent valables même si η est légèrement différent de zéro et que les valeurs des champs hyperfins et des déplacements isomériques ainsi que celles de $EQ\sqrt{1+\eta^2/3}$ sont indépendantes du choix de η .

Tableau (IV-26)

T°K	θ°	H KOe	EQ mm/s	IS/Fe mm/s
87	72 ± 5	46 ± 1	$-1,51 \pm 0.01$	0.45 ± 0.01
146	75 ± 5	42 ± 1	$-1,51 \pm 0.01$	0.42 ± 0.01

Plusieurs remarques se dégagent de ces résultats :

- le couplage quadrupolaire, négatif, est en très bon accord avec celui qui est observé dans l'état paramagnétique

- l'axe principal du tenseur gradient de champ électrique est dirigé selon les directions C-Fe-C, respectivement $[100]$ pour l'atome M_1 , $[010]$ pour M_2 et $[001]$ pour M_3 (figure IV-23).

Le fait que le spectre expérimental soit correctement interprété avec un seul site magnétique de fer, tel que l'angle entre la direction C-Fe-C et celle du champ interne soit égal à 72° suggère que les champs internes au niveau des atomes M_1 , M_2 , M_3 ne sont pas colinéaires aux spins dirigés suivant $[111]$ (rappelons que l'angle entre $[111]$ et les axes $[100]$ est de $54,7^\circ$). Cependant, il n'est pas exclu que les spins des atomes de fer ne soient pas colinéaires aux spins des atomes de manganèse. Deux arguments peuvent être opposés à cette hypothèse :

- les champs anisotropes qui tendent à écarter la direction du champ magnétique interne de celle des spins ne sont pas négligeables dans ces perovskites, comme le montrent les différences des champs H_1 et H_2 dans ZnMn_3C (tableau IV-24) ainsi que les études de R.M.N. (33)
- dans le cas de ZnMn_3C où les champs internes isotrope et anisotrope sont dans la même direction, le champ interne au niveau de l'atome de fer est colinéaire à son spin et à ceux du manganèse.

IV.2.3.2.2.2 - Etat ferromagnétique (entre 154° et 265°K)

Les spectres Mössbauer (figure IV-21) montrent l'existence d'un seul type d'atome de fer. En admettant, comme précédemment, un paramètre d'asymétrie $\eta = 0$, nous obtenons les paramètres hyperfins du tableau (IV-27).

Tableau (IV-27)

T°K	θ°	H KOe	EQ mm/s	IS/Fe mm/s
164	39 ± 5	67 ± 2	$-1,48 \pm 0.01$	0.41 ± 0.01
207	43 ± 5	55 ± 2	$-1,50 \pm 0.01$	0.38 ± 0.01
230 *	36 ± 10	37 ± 3	$-1,49 \pm 0.01$	0.37 ± 0.02
238 *	28 ± 15	26 ± 3	$-1,51 \pm 0.01$	0.36 ± 0.02

* Les spectres correspondants ont des raies larges dues à la proximité du point de Curie

- L'effet quadrupolaire est négatif : les valeurs mesurées sont en excellent accord avec celles que l'on obtient dans les états antiferro et paramagnétique.

- A la transition, le champ magnétique interne, au niveau de l'atome de fer, augmente brutalement, en valeur absolue, de 25 KOe contrairement au moment du manganèse qui décroît de $0,6 \mu_B$. Cependant, ni l'effet quadrupolaire, ni le déplacement isomérique ne présentent de discontinuités (figure IV-24).

- L'existence d'un seul site magnétique de fer correspondant à θ voisin de 40° suggère, comme dans l'état antiferromagnétique, que le champ magnétique interne n'est pas colinéaire au spin.

Cette valeur de θ est en accord avec celle qu'a obtenue Melle Grandjean (39) mais l'hypothèse selon laquelle les spins seraient dirigés selon $[110]$ ne peut être retenue. Une telle configuration conduirait à l'existence de deux spectres de poids statistique 2 et 1, correspondant aux angles $\theta = 45^\circ$ pour les atomes M_1 et M_2 et 90° pour l'atome M_3 (figure IV-23). Le site $\theta = 90^\circ$ n'est pas observé expérimentalement. Cette configuration est également exclue par la R.M.N. (30), (43).

IV.2.3.3 - Discussion

Le champ magnétique interne au noyau de l'atome de fer résulte de plusieurs contributions :

- le champ hyperfin isotrope H_{is} qui a la même direction que le spin de

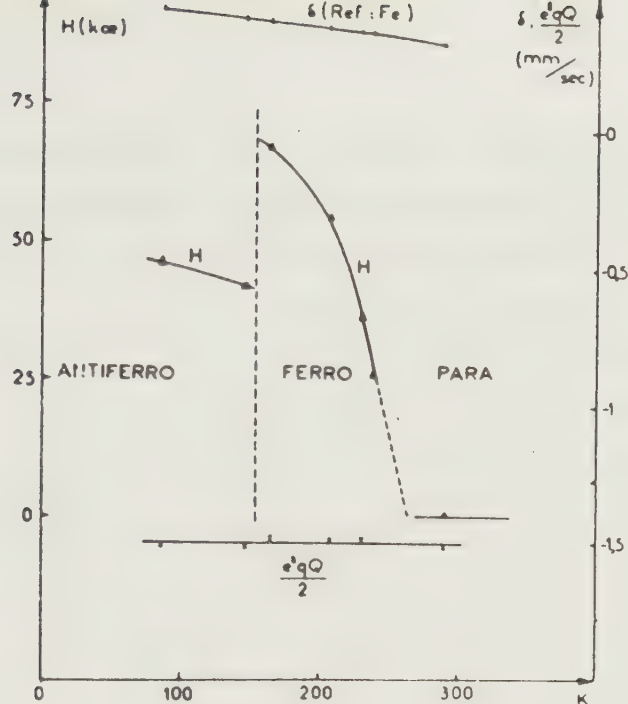


FIGURE IV-24

Variations de l'effet quadrupolaire $\frac{e^2qQ}{2}$ du déplacement isomérique δ , du champ interne H en fonction de la température dans GaMn_3C dopés au ^{57}Fe .

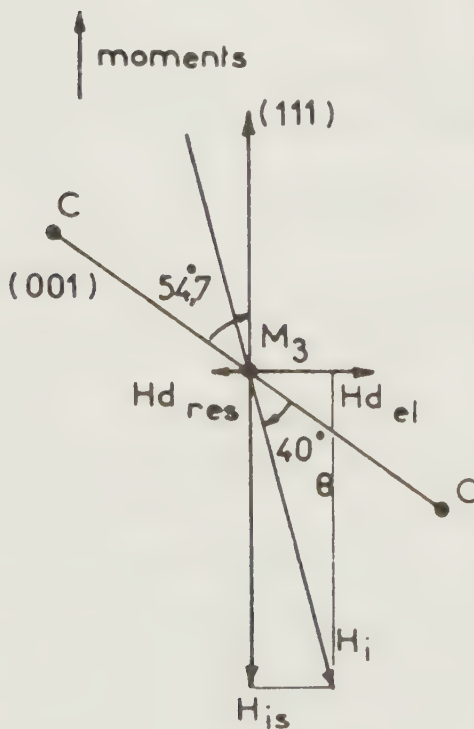


FIGURE IV-25

Composantes du champ hyperfin dans GaMn_3C ferromagnétique.

l'atome. Il peut comporter en plus des contributions indiquées au paragraphe (III.2.1.3.1) une composante de champ transféré, ou supertransféré par l'intermédiaire du carbone, qui provient des atomes voisins et dépend des moments et de la structure magnétique ;

- le champ hyperfin anisotrope dû au :

. champ dipolaire provenant de l'anisotropie de répartition des électrons d autour du noyau (H_{del}^0)

. champ dipolaire ($H_{drés}^0$) dû aux moments portés par les atomes du réseau et calculé sur une sphère de Lorentz de 40 Å de rayon.

Pour les grains de poudre de l'échantillon, nous pouvons admettre que le champ démagnétisant annule la contribution du champ de Lorentz extérieur à la sphère.

IV.2.3.3.1 - $ZnMn_3C$

Le champ dipolaire créé par les atomes voisins est parallèle au moment magnétique et vaut (figure IV-23)

- sur le site M_3 $H_{drés}^x = H_{drés}^y = 0$ $H_{drés}^z = 1,6$ KOe

- sur les sites M_1 et M_2 $H_{drés}^x = H_{drés}^y = 0$ $H_{drés}^z = 0,8$ KOe

ce résultat est logique puisque le champ dipolaire, selon (001), varie comme :

$$H_{drés}^{\theta} = H_{drés}^0 \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2} \quad (IV-38)$$

où θ est l'angle entre la direction des spins et l'axe C-Fe-C [001]. De la même façon, et pour les mêmes raisons de symétrie, le module du champ dipolaire électronique peut s'écrire :

$$H_{del}^{\theta} = H_{del}^{\theta=0} \frac{\sqrt{3 \cos^2 \theta + 1}}{2} \quad (IV-39)$$

tandis que la composante parallèle au moment magnétique est

$$H_{del}^{\theta} = H_{del}^{\theta=0} \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2} \quad (IV-40)$$

La partie isotrope du champ interne est en général opposée au moment magnétique. Les champs résultants au niveau des deux sites de fer valent alors :

$$\begin{aligned}
 - \text{ sur le site } M_3 \quad H &= H_{is} + H_{del}^{\theta=0} + 1,6 \text{ KOe} \quad (\theta = 0) \\
 - \text{ sur les sites } M_2 \text{ et } M_3 \quad H &= H_{is} - \frac{H_{del}^{\theta=0}}{2} - 0,8 \text{ KOe} \quad (\theta = 90^\circ)
 \end{aligned}$$

soit à 295°K

$$(IV-41) \quad \begin{cases} H_{del}^{\theta=0} = -12,6 \text{ KOe} \\ H_{is} = -71,5 \text{ KOe} \end{cases}$$

IV.2.3.3.2 - GaMn_3C

IV.2.3.3.2.1 - Etat ferromagnétique (164°K)

Comme les moments magnétiques sont dirigés suivant $[111]$, les sites M_1 , M_2 , M_3 sont équivalents par rotation autour de cet axe. Sur le site M_3 , par exemple, le champ dipolaire provenant des atomes voisins est :

$$(IV-42) \quad H_{drés}^x = H_{drés}^y = -0.47 \text{ KOe} \quad H_{drés}^z = 0.95 \text{ KOe}$$

Il est perpendiculaire au moment magnétique et dans le plan $(1\bar{1}0)$ (figure IV-25) selon $[\bar{1}12]$. En admettant que le champ isotrope est négatif, nous obtenons :

$$(IV-43) \quad \begin{cases} H_{is} = -65 \text{ KOe} \\ \left| H_{del}^{\theta=54,7} \right| = 18,5 \text{ KOe} \end{cases}$$

Il correspond à $\left| H_{del}^{\theta=54,7} \right|$ une valeur $\left| H_{del}^{\theta=0} \right| = 26 \text{ KOe}$. Ces valeurs ne sont pas modifiées si on suppose H_{is} positif. Ce modèle permet alors d'expliquer pourquoi l'angle θ est inférieur à $54,7^\circ$. Le champ dipolaire électronique est nettement plus élevé que dans ZnMn_3C .

Le signe de la partie isotrope est obtenu par référence à la direction des moments magnétiques. Le signe de H_{del} peut, dans le cas de GaMn_3C , être déterminé de façon analogue. Si nous considérons un axe orienté selon $[111]$, parallèlement aux moments magnétiques et l'axe perpendiculaire obtenu à partir de $[001]$ en tournant de $\theta + \frac{\pi}{2}$ (où $\theta = 54,7^\circ$ correspond à $[111]$) nous

obtenons une composante positive de H_{del} le long de ce dernier axe (figure IV-25) :

$$(IV-44) \quad H_{del}^{\theta=54,7} = 18,5 \text{ KOe} = -\frac{3}{2} H_{del}^{\theta=0} \sin \theta \cos \theta = -H_{del}^{\theta=0} \frac{\sqrt{2}}{2}$$

Nous en déduisons que $H_{del}^{\theta=0}$ est négatif comme dans $ZnMn_3C$.

IV.2.3.3.2.2 - Etat antiferromagnétique (87°K)

La différence par rapport à l'état ferromagnétique provient de la discontinuité brutale du champ interne et de la valeur de θ qui est supérieure à $54,7^\circ$. Ceci conduit, en première approximation, à changer le signe soit de la partie anisotrope, soit de la partie isotrope du champ interne. La première hypothèse implique un bouleversement de la répartition électronique, au niveau de l'atome de fer. Ce bouleversement ne modifierait ni le gradient de champ électrique, ni la densité des électrons s au noyau (déplacement isomérique). Cette éventualité est peu vraisemblable. Par contre, un changement de signe de la partie isotrope du champ interne pourrait résulter du changement de signe des moments magnétiques des atomes de manganèse voisins. Ceci pourrait se produire si les champs transférés ou supertransférés étaient très importants vis-à-vis du champ de contact H_c . En outre, un changement de signe du champ supertransféré par l'intermédiaire de l'atome de carbone peut être envisagé lorsque l'on passe d'un couplage Fe-C-Mn ferromagnétique à un couplage antiferromagnétique. Bien qu'une comparaison ne soit pas directement possible, nous notons qu'un résultat analogue a été obtenu dans $YCrO_3$ contenant des atomes de fer (44).

Le champ dipolaire provenant des atomes voisins vaut :

$$(IV-45) \quad H_{drés}^x = H_{drés}^y = -2.4 \text{ KOe} \quad H_{drés}^z = -4.8 \text{ KOe}$$

d'où

$$(IV-46) \quad \begin{cases} H_{is} &= 49 \text{ KOe} \\ H_{del}^{54,7} &= 17 \text{ KOe} \end{cases}$$

ce qui conduit à $H_{del}^{\theta=0} = -24 \text{ KOe}$, valeur analogue à celle que nous avons trouvée pour l'état ferromagnétique. Cette valeur est d'ailleurs cohérente

avec la continuité du déplacement isomérique et de l'effet quadrupolaire de l'atome de fer à la température de transition.

IV-2-4 Conclusions

Notre étude permet de dégager les résultats suivants :

- L'effet quadrupolaire dans les carbures GaMn_3C et ZnMn_3C dopés au fer 57 est constant et négatif. Ceci implique une plus forte densité de charge électronique le long de l'axe C-Fe-C, correspondant à l'orbitale d_z^2 , que dans le plan perpendiculaire qui correspond aux orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ plus faiblement occupées.
- Il existe une forte contribution du champ dipolaire électronique au champ interne. Ce champ dipolaire est négatif dans les trois structures magnétiques de ZnMn_3C et GaMn_3C . Il en résulte que la densité des spins est la plus forte dans le plan perpendiculaire à l'axe C-Fe-C. Cette conclusion corrobore la précédente.

Ces résultats sont en accord avec les descriptions qualitatives de la structure de bande dues à Abe et coll. (42). Selon ces auteurs, les orbitales 3 d du type XY et X^2-Y^2 , déterminantes pour le champ dipolaire électronique, sont plus hautes en énergie que les orbitales du type $3Z^2-r^2$. Elles seraient donc partiellement occupées par des électrons à spins non appariés. Les orbitales du type $3Z^2-r^2$ ainsi que ZX, ZY, proches en énergie, seraient alors presque complètement occupées par des électrons à spins appariés dans le cas de l'atome de carbone. Par contre, il existerait une fraction plus importante de spins non appariés dans le cas de l'atome d'azote.

Ce schéma doit faire intervenir des liaisons covalentes entre l'atome de carbone ou d'azote et l'atome de fer. Barberon (45) a montré, par mesure du facteur de diffusion de l'azote, que cet atome aurait une valence comprise entre 0 et -1, voisine de la neutralité. Ce résultat conduirait, pour Mn_4N et Fe_4N , à une configuration électronique plus symétrique de l'atome de fer qui entraînerait un effet quadrupolaire et un champ dipolaire électronique nettement réduits par rapport à ceux des perovskites au carbone, con-

formément aux résultats expérimentaux.

Le carbone aurait un rôle donneur nettement plus marqué. La formation d'une bande hybride ($2p$) ($3d_{eg}$) carbone - métal très basse en énergie, et qui ne contribue pas au moment magnétique, expliquerait les valeurs d'effet quadrupolaire fortes, négatives et indépendantes de la nature de l'atome situé au sommet du cube. Le degré d'hybridation serait moins fort dans le cas des perovskites à l'azote. L'influence de l'atome, gallium ou zinc, serait cependant importante dans la détermination du champ dipolaire électronique liée aux orbitales perpendiculaires à l'axe C-M-C. La réduction marquée de l'effet quadrupolaire lorsqu'un atome de fer a un seul voisin carbone confirmerait ce schéma.

Cependant, la structure électronique de l'atome de fer, à la différence de celle de l'atome de manganèse, n'est probablement pas modifiée à la transition antiferro-ferromagnétique.

Cette transition n'entraîne pas de discontinuités du déplacement isomérique, de l'effet quadrupolaire et du champ dipolaire électronique. Les niveaux de l'atome de fer obéiraient au schéma précédent mais seraient plus nettement individualisés. L'importante modification du champ interne à la transition est attribuée à la variation des champs transférés par les atomes de manganèse.

Nous sommes en désaccord avec Melle Grandjean (39) dans l'application du modèle d'amas accidentels de de Gennes (46) pour expliquer la disparition du premier point de transition magnétique dans GaMn_3C lorsque la teneur en lacunes de carbone est supérieure à 0.09.

Ce modèle donne la concentration critique de lacunes au-dessus de laquelle il n'y a pas d'amas infinis d'atomes de carbone. Melle Grandjean l'a appliqué à un réseau cubique à faces centrées alors que le réseau des atomes de carbone est cubique simple. Dans ce réseau, la concentration critique vaut 0,200 pour la première approximation du modèle et 0,224 pour la seconde, alors qu'elle vaut respectivement 0,091 et 0,162 pour le réseau cubique à faces centrées. Il en résulte, au contraire, que la disparition d'amas infinis de carbone n'est pas déterminante pour ses propriétés magnétiques. Celles-ci seraient plutôt expliquées, comme l'indique Fruchart(32) par la variation

du nombre d'électrons apportés par le métal situé au sommet du cube et par le carbone ou l'azote.

Enfin, l'interprétation des spectres Mössbauer de GaMn_3C et ZnMn_3C confirme les données de la diffraction neutronique et de la R.M.N. sur les diverses orientations des spins.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- (1) A. HERR *Thèse, Strasbourg (1970).*
- (2) W.B. PEARSON *Acta Cryst. B 24, (1968) 7.*
- (3) F.C. FRANK, J.S. KASPER *Acta Cryst. 11 (1958) 184.*
- (4) W.B. PEARSON *"A Handbook of lattice spacings and structure of metals and alloys" Vol. 2 (1967) Pergamon Press.*
- (5) M. HANSEN *"Constitution of binary alloys" (1958) Mc Graw Hill.*
- (6) K. OHTA *J. Appl. Phys. 39, 4 (1968) 2123.*
- (7) E.F. MENDIS, L.W. ANDERSON *Phys. Stat. Sol., 41, (1970) 375.*
- (8) R. KUENTZLER *J. Appl. Phys., 41 (1970) 908.*
- (9) R. KUENTZLER *J. Low Temp. Phys. 7, 3, (1972) 309.*
- (10) R. KUENTZLER, A. HERR, R. JESSER *Solid. State Comm. 12 (1973) 873.*
- (11) R. JESSER *C.R. A. S. 274 B (1972) 12.*
- (12) P. RHODES, E.P. WOHLFARTH *Proc. Roy. Soc. 273 (1963) 247.*
- (13) J.S. SMART *"Effective Field Theories of Magnetism" (1966) Saunders*
- (14) H. SATO, A. ARROTT, R. KIKUCHI *J. Phys. Chem. Of Solids 10 (1959) 19.*
- (15) P.S. SCHURER, G.A. SAWATZKY, F. VAN DER WOUDE *Phys. Rev. Letters 27, 9 (1971) 586.*
- (16) M.B. STEARNS *Phys. Rev. B 8, 9 (1973) 4383.*
- (17) J.M. ZIMAN *J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.) 1 (1968) 1532.*
- (18) K. MASCHKE, H. OVERHOF, P. THOMAS *Phys. Stat. Sol. (b) (1973) 563.*
- (19) C. DO-DINH, R. CHEVALIER, P. BURLET J. de Phys. 31 (1970) 401.
E.F. BERTAUT
- (20) H.L. SCOTT Jr *J. Phys. C. Solid. State Phys. 5 (1972) 1375.*
- (21) I. VINCZE, I.A. CAMPBELL *J. Phys. F. Met. Phys. 3 (1973) 647.*
- (22) G. DEMANGEAT, F. GAUTIER *J. Phys. C : Solid State Phys. 3, 3 (1970) S 291.*

- (23) F. GAUTIER *"Propriétés électroniques des métaux et alliages"* Ed. C. JANOT, M. GERL, J. GRILHE, J. CAISSO, Masson (1973) 359.
- (24) J.P. BOUCHAUD *Ann. Chim.* 3 (1968) 81.
- (25) J.P. BOUCHAUD, R. FRUCHART *Revue de l'Ingénieur Chimiste E.N.S.C.L.* 36 (1970) 5.
- (26) J.P. SENATEUR, J.P. BOUCHAUD, R. FRUCHART *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* XC (1967) 537.
- (27) D. FRUCHART, E.F. BERTAUT, F. SAYETAT, M. NASR. EDDINE, R. FRUCHART, J.P. SENATEUR *Solid. State Comm.* 8 (1970) 91.
- (28) J.P. BOUCHAUD, R. FRUCHART, R. PAUTHENET, M. GUILLOT, H. BARTHOLIN, F. CHAISSE *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 971.
- (29) J.P. SENATEUR *Communication Personnelle*
- (30) LE DANG KHOI, Mme E. FRUCHART, R. FRUCHART *Solid State Comm.* 8 (1970) 49.
- (31) J.P. BOUCHAUD, R. FRUCHART *C.R. A. S.* 261 (1965) 458.
- (32) Mme E. FRUCHART, G. LORTHIOIR, R. FRUCHART *Mat. Res. Bull.* 8 (1973) 21.
- (33) D. FRUCHART, E.F. BERTAUT, B. LE CLERC, LE DANG KHOI, P. VEILLET, G. LORTHIOIR, Mme E. FRUCHART, R. FRUCHART *J. of Solid. State Chem.* 8 (1973) 182.
- (34) J.P. SENATEUR, D. BOURSIER, P. L'HERITIER, G. LORTHIOIR, Mme E. FRUCHART, G. LE CAER *Mat. Res. Bull.* (1974), 9, n° 5, 603
- (35) J.P. SENATEUR, D.L. NAGY *Communication personnelle.*
- (36) D.L. NAGY, J.P. SENATEUR, G.J. ZIMMER, T. LOHNER, I. BIBICU *5th Intern. Conf. Mass. Spectr. Bratislava* (1973).
- (37) D.L. NAGY, G.J. ZIMMER, M. BARBERON, J.P. SENATEUR *Intern. Conf. on Magnetism Moscou 22-28 Août 1973.*
- (38) F. GRANDJEAN, A. GERARD *J. Phys. C : Solid State Phys.* 5 (1972) L. 319.
- (39) F. GRANDJEAN *Thèse, Liège* (1973)
- (40) J. FOCT *Thèse, Nancy* (1973)
- (41) J.P. SENATEUR *Communication Personnelle.*
- (42) H. ABE, M. MATSUURA, A. HIRAI, J. HARANA, M. MEKATA *J. Phys. Soc. Japan*, 22 (1967) 558.

- (43) A. KENMOTSA, T. SHINOHARA,
H. WATANABE *J. Phys. Soc. Japan*, 32, 2 (1972)
377.
- (44) M.A. BUTLER, M. EIBSCHUTZ,
L.G. VAN UITERT *Solid State Comm.* 12 (1973) 499.
- (45) M. BARBERON *Thèse Orsay* (1973)
- (46) P.G. DE GENNES, P. LAFORE,
J.P. MILLOT *J. Phys. Chem. Solids* 11 (1959) 105.

*"Quand tu lis ce que tu as écrit, tu te rends compte
que tu as changé d'avis. Il est une vie dans la
pensée. Ne pas la fixer !"*

Glenmor (Sables et Dunes)

CONCLUSIONS

Le présent travail confirme que la spectrométrie Mössbauer constitue une technique fine d'étude des composés intermétalliques à base de fer.

Nous avons tout d'abord mis au point des programmes de dépouillement des spectres Mössbauer qui permettent d'appliquer des contraintes linéaires entre les paramètres cherchés. Des spectres qui présentent des raies très proches peuvent être ainsi déconvolués. La validité des résultats obtenus peut être éprouvée car nous n'imposons pas de relations physiques entre les paramètres calculés. Un programme, qui détermine automatiquement les champs internes possibles dans le cas de spectres à 5, 6, 7 ou 8 raies, nous a permis de traiter le cas où l'énergie quadrupolaire est importante et n'est pas une simple perturbation devant l'énergie magnétique hyperfine.

Ces programmes ont été appliqués à l'étude, par spectrométrie Mössbauer, de la formation, de l'évolution et des propriétés magnétiques de certains composés intermétalliques.

1 - Le durcissement structural observé dans les aciers maraging Fe-Ni-Mo et Fe-Ni-Co-Mo résulte de la précipitation de composés intermétalliques. Nous avons pu montrer :

- que le molybdène modifie les paramètres hyperfins du fer jusqu'aux troisièmes voisins.
- que les atomes de cet élément ne sont pas distribués au hasard dans les alliages bruts de trempe car ils tendent à se mettre en amas.
- qu'il existe un stade de préprécipitation caractérisée par une faible variation des paramètres hyperfins. Ce stade a été expliqué par la mise en amas des atomes de

molybdène et par la dissolution des amas les plus gros. Ces derniers libèrent dans la matrice des atomes de molybdène qui contribuent à la formation de nouveaux précipités.

Nous avons déterminé les cinétiques de précipitation et nous avons obtenu les exposants n de l'équation de Johnson-Mehl pour divers alliages. Les valeurs de n respectivement de $2/3$ et de 1 , que nous avons obtenues à la même température sur des alliages de teneur en nickel respectives de 19 et de 10 % , résultent de l'influence du nickel sur les imperfections structurales de ces alliages. Il y a compétition entre la diffusion par l'intermédiaire des imperfections et la diffusion en volume. La cinétique obtenue par spectrométrie Mössbauer est en excellent accord avec celle qui a été déterminée par des mesures de paramètre cristallin.

Le précipité final a pu être caractérisé. Il s'agit de la phase de Laves $(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{Mo}$ qui contient environ 10 at.% de nickel.

Nous avons apporté des preuves supplémentaires de l'existence de la précipitation homogène cohérente qui existe, dans certaines conditions, à basse température. Nous avons montré que le précipité cohérent ne contient pas ou contient peu de fer. Ce phénomène a été observé aussi bien dans des alliages ternaires que dans des alliages quaternaires.

Enfin nous avons pu conclure que le nickel accélère les cinétiques de précipitation et la mise en amas des atomes de molybdène.

2 - L'évolution de composés, pour lesquels l'étape de formation avait déjà été caractérisée par spectrométrie Mössbauer, a été étudiée dans les alliages Fe-C-Si.

Nous avons déterminé, pour la première fois, les caractéristiques hyperfines de la cémentite et du carbure de Hägg dans l'état paramagnétique. Les résultats que nous avons obtenus ont été discutés en termes de l'hybridation s-p-d. Nous avons suggéré qu'il peut exister des mécanismes

qui entraînent une diminution moins grande du champ interne en deçà d'une certaine distance critique fer-carbone. La parenté structurale de Fe_3C et de Fe_5C_2 entraîne un comportement analogue de leurs effets quadrupolaires. Nous avons obtenu, pour la première fois, un spectre de fer ϵ hexagonal. Nous avons pu montrer que ce fer ϵ est ferromagnétique. Les spins des atomes de fer sont dirigés selon l'axe c. On sait qu'au contraire le fer hexagonal, dépourvu de carbone que l'on obtient sous forte pression est paramagnétique. Les paramètres hyperfins du carbure ϵ préalablement identifié par microscopie électronique, obtenu par revenu de martensites Fe-C-Si ont été mesurés pour la première fois. Le carbure ϵ est superparamagnétique du fait de la faible taille de ses particules lorsqu'il est obtenu par revenu de martensites. Par contre, le carbure ϵ obtenu par transformation bainitique, présente des particules plus grosses. Il est ferromagnétique. Son spectre Mössbauer indique la présence d'atomes de fer ayant deux et trois atomes de carbone proches voisins.

La microscopie électronique, l'analyse thermomagnétique et la spectrométrie Mössbauer permettent de proposer un modèle de décomposition du carbure ϵ intermédiaire entre ceux qui ont été proposés jusqu'alors. Ce carbure se transforme, au cours du revenu, en un carbure complexe contenant une densité élevée de fautes de séquence (001). Ces fautes conduisent, d'une part à des environnements locaux analogues à ceux que l'on observe dans la cémentite et dans le carbure de Hägg, d'autre part à une température de Curie intermédiaire. Cette température est comprise entre celle de la cémentite et celle du carbure de Hägg et décroît lorsque la densité des fautes diminue et que l'on tend vers la cémentite finale non fautée. Les fautes observées permettent d'accomoder le carbone en excès qui provient du carbure ϵ .

3 - Nous avons enfin appliqué la spectrométrie Mössbauer à l'étude des propriétés magnétiques de bérylliures de fer et de carbures

de type perovskite en collaboration avec J.P. Sénateur et R. Fruchart. Nous avons déterminé les paramètres hyperfins et le moment magnétique moyen $\bar{\mu}$ à température ambiante des bérylliures de fer $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{Be}_2$ où T est soit le béryllium soit un élément de la première série de transition en fonction de la concentration. Les champs internes H_0 et H_1 des atomes de fer ayant 0 et 1 atome T premier voisin varient linéairement avec la concentration.

Nous avons pu établir les corrélations entre H_0 , H_1 et $\bar{\mu}$.

Nous avons montré que la perturbation magnétique apportée par le béryllium est localisée sur les premiers voisins dans $(\text{Fe}_{1-x}\text{Be}_x)\text{Be}_2$. Le rapport H_0/H_1 est constant et voisin de 3/4. En accord avec les mesures magnétiques, nous pensons que FeBe_2 marque la limite entre le magnétisme localisé et le magnétisme itinérant. Un modèle de champ moléculaire nous permet de rendre compte, de façon correcte, de la variation des températures de Curie avec x. La spectrométrie Mössbauer est en accord avec les mesures magnétiques en ce qui concerne le transfert d'électrons s du béryllium vers les couches d du fer. Elle conduit à supposer l'existence d'îlots superparamagnétiques dans $(\text{Fe}_{0.69}\text{Be}_{0.31})\text{Be}_2$.

Un modèle semi-empirique de champ interne $H_i = a\mu_i + b \sum_n \mu_n$ nous a permis de bien rendre compte des valeurs $H_1(0)$ pour T = Ti, Cr, Mn, Fe. Il nous a conduit à conclure à l'existence d'une perturbation magnétique limitée aux premiers voisins de l'atome T. L'état lié virtuel, s'il existe serait au-dessus du niveau de Fermi pour T = Cr. Les composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Be}_2$ contiennent des îlots superparamagnétiques pour x supérieur ou égal à 0.50.

Enfin, la perturbation magnétique apportée par le cobalt ou par le nickel est plus étendue que celles qui sont dues aux autres éléments.

Les méthodes de calcul que nous avons développées nous ont permis, en collaboration avec J.P. Sénateur de dépouiller les spectres Mössbauer de carbures ZnMn_3C et GaMn_3C dopés en fer⁵⁷.

Nous avons montré que, dans l'état paramagnétique, les effets quadrupolaires des deux carbures sont identiques. Ils sont d'ailleurs déterminés par la nature et le nombre de métalloïdes proches voisins.

Nous avons confirmé les conclusions des mesures de diffraction neutronique et de RMN dans ZnMn_3C : les spins sont dirigés selon l'axe $[001]$ à température ambiante. Nous avons déduit les valeurs négatives de l'effet quadrupolaire et des champs dipolaires électroniques.

La transition antiferro-ferromagnétique de GaMn_3C a pu être étudiée. L'effet quadrupolaire est constant et négatif dans GaMn_3C comme dans ZnMn_3C . Les spins sont dirigés selon $[111]$. Le champ interne de l'atome de fer subit une discontinuité brutale à la transition alors que le déplacement isomérique, l'effet quadrupolaire et les champs dipolaires électroniques ne varient pas.

Nous avons émis l'hypothèse du changement de signe de la partie isotrope du champ interne à la transition antiferro-ferromagnétique.

Nous avons déduit de nos mesures qu'il existe une plus forte densité électronique le long de l'axe C-Fe-C que dans le plan perpendiculaire. Enfin, nous avons conclu que le carbone possède un rôle donneur nettement plus marqué que l'azote dans ce type de composés.

NOM DE L'ETUDIANT : LE CAER Gérard

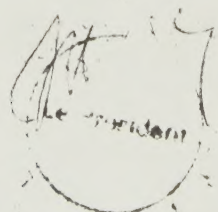
NATURE DE LA THESE : Doctorat ès Sciences Physiques

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 22 AVRIL 1974

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "J.-R. Helluy", is written over a faint circular stamp. The signature is fluid and cursive.

J.-R. HELLUY

